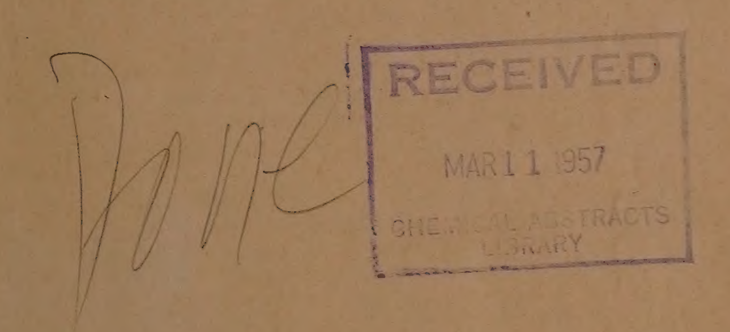
ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК



No. 11
НОЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА · 1956

Адрес редакции: Москва, Б. Калужская, 14. Отделение химических наук

Т-11720 Подписано к печати 3/XII 1956 г. Формат бумаги $70\times108^1/_{16}$. Бум. л. 4. Печ. л. 12,33 Уч.-изд. листов 13,1 Заказ 920 Тираж 3850 экз.

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

М. В. СМИРНОВ и Л. Д. ЮШИНА

КАТОДНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОСАЖДЕНИИ ТОРИЯ ИЗ РАСПЛАВЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Катодные процессы при электролизе расплавленных солей изучены еще далеко недостаточно. Большая часть имеющихся в литературе работ посвящена определению потенциалов выделения отдельных металлов из расплавленных электролитов, и лишь в немногих из них непосредственно затрагиваются вопросы кинетики катодных процессов.

Одной из характернейших особенностей электролиза большинства расплавленных электролитов является высокая температура процесса, которая приводит к уменьшению или даже к полному исчезновению кинетических затруднений в акте разряда ионов на катоде. Экспериментально это было показано Карпачевым и Ремпелем [1] на примере электролиза расплавленных хлоридов свинца и кадмия. Жидкие металлы выделяются на катоде из расплавленных хлоридов без заметной поляризации. В случае осаждения твердых металлов поляризация должна также отсутствовать, если температура электролиза значительно превышает температуру их рекристаллизации. Как пишет Горбунова [2], атомы осаждаемых металлов в этих условиях настолько подвижны, что могут совершенно беспрепятственно переходить в положение минимума свободной энергии на поверхность больших кристаллов катодного осадка.

В отличие от индивидуальных расплавленных солей электролиз расплавленных солевых смесей сопровождается поляризацией. Как показывают исследования ряда авторов [3—8], поляризация связана с концентрационными изменениями в приэлектродных слоях электролитов и аналогична концентрационной поляризации в водных растворах. В случае низких концентраций ионов осаждаемых металлов можно достичь предельных диффузионных токов, что позволяет распространить полярографический метод анализа на расплавленные электролиты [9—13].

При высоких температурах многие металлы могут взаимодействовать с хлоридами высших валентностей, образуя субхлориды, что является, в частности, причиной растворения металла в солевых расплавах. Поэтому электролиз расплавов часто сопровождается перезарядом ионов, который предшествует выделению металлов на катоде и снижает их выход по току. Так, Карпачев и Полторацкая [14] установили, что при электролизе расплавленного хлорида свинца с малыми плотностями тока на угольном катоде образуются ионы одновалентного свинца:

$$Pb^{2+} + e \rightarrow Pb^{+}.$$

Катодный потенциал при этом меняется в зависимости от отношения концентраций ионов Pb^{2+} и Pb^{+} в приэлектродном слое электролита. Это отношение, в свою очередь, определяется плотностью тока и соотношением скоростей диффузии этих ионов в расплаве. О возможности перезаряда ионов на катоде упоминают и другие авторы [15—19].

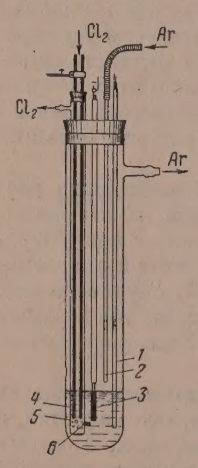
Известно [20—23], что торий может образовывать при высоких температурах галогениды низших валентностей. Проведенные в нашей лаборатории исследования показали, что металлический торий растворяется в хло-

ридных расплавах, содержащих ионы Th^{4+}, давая в конечном счете ионы Th^{2+}. Как показывают лабораторные опыты, металл при электролизе начинает выделяться не сразу, а лишь по достижении некоторой предельной величины катодной плотности тока, которая определяется концентрацией тория в электролите, температурой, межэлектродным расстоянием и наличием доступа кислорода воздуха к расплаву. В открытой ванне электролиз с катодной плотностью тока ниже этой предельной величины может продолжаться длительное время без выделения на катоде металлического тория. При высоких же плотностях тока из смешанных ванн наряду с торием на катоде выделяется щелочной металл.

С целью выяснения процессов, протекающих на катоде при электролизе хлоридных и фторидно-хлоридных расплавов, содержащих ионы четырехвалентного тория и щелочных металлов, нами были проведены измерения катодной поляризации в широком интервале плотностей тока от 10^{-3} до 4 $A/см^2$. Концентрация $ThCl_4$ в расплавах колебалась от 0,18 до 27,8 вес. %, а температура от 600 до 800°.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетрахлорид тория приготовляли нагреванием брикетов, спрессованных из тесной смеси окиси и углерода, при 900—1000° в токе чистого хлора. Полученный продукт очищали путем двухкратной возгонки под давлением порядка 10^{-2} *мм* рт. ст. Чистый тетрахлорид тория сплавляли в требуемых весовых соотношениях с эвтектической смесью хлоридов лития и калия под атмосферой сухого хлористого водорода, который продували через расплав для удаления возможных продуктов его разложения под воздействием кислорода и влаги воздуха. Приготовленные таким путем солевые смеси хранили в запаянных ампулах.



Фиг. 1. Ячейка: *1* — термопара; *2* — трубка для ввода аргона; *3* — катод; *4* — хлорный электрод (анод); *5* — кварцевая пробирка; *6* — асбестовая диафрагма

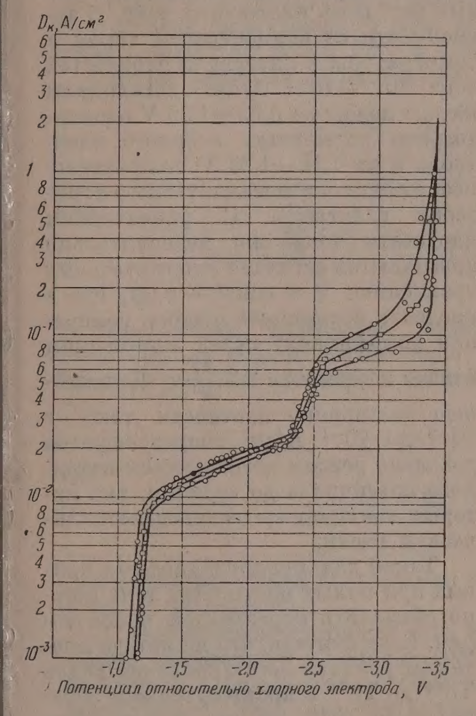
Измерения катодной поляризации проводили в герметически закрываемой ячейке из кварцевого стекла, устройство которой схематически представлено на фиг. 1. Солевые смеси вышеуказанного состава расплавляли в ячейке под защитной атмосферой сухого хлористого водорода и выдерживали затем под уменьшенным давлением (порядка 0,1 *мм*) до прекращения выделения пузырьков растворенных газов. Перед измерениями ячейку заполняли аргоном, который был тщательно очищен от слоев кислорода и влаги.

Предварительные исследования показали, что при 600—800° выделяющийся на катоде торий не взаимодействует заметным образом с молибденом. Поэтому измерения поляризации проводились на молибденовой проволоке, с поверхности которой были удалены оксидные пленки; она погружалась в электролит до определенного уровня, который контролировался специальным фиксатором, замыкавшим при контакте с поверхностью электролита цепь контрольной лампочки.

Потенциалы катода измеряли относительно хлорного электрода. Он представлял собой трубку из спектрально чистого углерода, через которую непрерывно пропускался хлор, получаемый электролизом расплавленного хлорида свинца [24]. Этот электрод служил одновременно анодом. Чтобы предотвратить попадание на катод хлора, вспомогательный электрод находился в кварцевой пробирке, в стенке которой была впаяна набитая асбестом трубочка, служившая в качестве диафрагмы. Ячейка поме-

щалась в массивный металлический блок, нагреваемый в электрической печи сопротивления. Температура ячейки регулировалась автоматически и поддерживалась при заданном значении постоянной в пределах не выше ± 2°.

Измерение разности потенциалов между катодом и хлорным электродом производили при помощи шлейфного осциллографа в моменты прерывания поляризующего тока. Катод при заданной плотности тока поляри-



Фиг. 2. Поляризация молибденового катода в хлоридном расплаве, содержащем 0,18 вес. % $ThCl_4$ (0,0133 *мол* % Th^{4+}) при 600° (нижняя кривая), 700° (средняя кривая) и 800° (верхняя кривая)

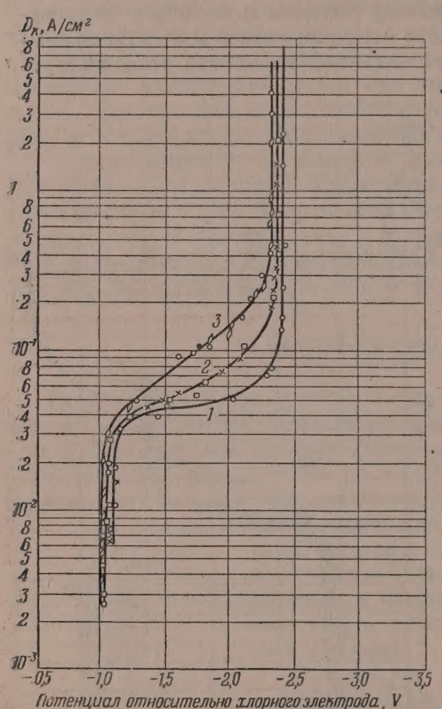
Фиг. 3. Поляризация молибденового катода в хлоридном расплаве, содержащем 2,6 вес. % $ThCl_4$ (0,195 *мол* % Th^{4+}) при 600° (кривая *1*), 700° (кривая *2*) и 800° (кривая *3*)

зовался в течение 5—6 *сек.* Как показали предварительные опыты, этого времени было достаточно для установления стационарного катодного потенциала. Прерывание тока электролиза с одновременным подключением к ячейке шлейфного осциллографа осуществлялось специальным реле времени. В каждом опыте потенциалы катода измеряли при 30—40 значениях плотности тока. Однако общее количество электричества, проходящего при этом через ячейку, не превышало 0,001 А-*ч*, что делало несущественным изменение концентрации тетрахлорида тория в электролите.

Результаты измерений и их обсуждение

На фиг. 2, 3, и 4 приведены результаты измерений. На графиках отложены относительные значения плотностей тока, рассчитанные на геометрическую поверхность исходного молибденового катода. На поляризационных кривых можно выделить три участка, которые соответствуют разным электродным процессам, определяющим величину катодного потенциала

и характер его изменения с плотностью тока. Первый участок поляризационных кривых при малых плотностях тока отвечает перезаряду ионов тория без выделения металлического тория на катоде. Второй участок характеризует осаждение металла, а третий относится к совместному выделению на катоде тория и щелочного металла.



Фиг. 4. Поляризация молибденового катода в хлоридном расплаве, содержащем 27,8 вес. % $ThCl_4$ (2,49 *мол.* % Th^{4+}) при 600° (кривая *1*), 700° (кривая *2*) и 800° (кривая *3*)

Перезаряд ионов тория при малых катодных плотностях тока. В зависимости от концентрации тория и температуры в интервале плотностей тока 10^{-3}—10^{-2} А/*см*² потенциалы катода лежат на 0,95—1,25 V отрицательнее потенциала хлорного электрода и на 1,10—1,25 V положительнее потенциала металлического ториевого электрода. С увеличением плотности тока они незначительно повышаются согласно эмпирическому уравнению: $\varphi = \text{const} - b \lg i$, где в пределах возможных ошибок измерений коэффициент перед логарифмом близок к величине $2{,}3\frac{RT}{2F}$. Дальнейшее повышение плотности тока от 10^{-2} до 10^{-1} А/*см*² сопровождается довольно резким возрастанием катодного потенциала до величин, при которых начинает выделяться металлический торий.

Такой ход поляризационных кривых при малых плотностях тока можно объяснить перезарядом ионов тория. Если считать, что на катоде протекает реакция восстановления ионов Th^{4+} до Th^{2+} с промежуточным образованием Th^{3+}, то при стационарно установившемся катодном потенциале в приэлектродном слое электролита достигается определенное соотношение мольно-долевых концентраций этих ионов, определяемое термодинамическим уравнением:

$$\ln \frac{[Th^{4+}]_s\,[Th^{2+}]_s}{[Th^{3+}]_s^2} = \frac{F}{RT}\,(E_2^0 - E_1^0),$$

где E_1^0 и E_2^0 — постоянные в термодинамических уравнениях соответствующих окислительно-восстановительных потенциалов:

$$E_1 = E_1^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{[Th^{4+}]_s}{[Th^{3+}]_s} \quad \text{и} \quad E_2 = E_2^0 + \frac{RT}{F}\ln\frac{[Th^{3+}]_s}{[Th^{2+}]_s}.$$

В случае электролиза расплавленных солей при высоких температурах можно считать, что перезаряд ионов протекает без особых затруднений, вследствие чего в приэлектродном слое электролита всегда имеется равновесное соотношение концентраций ионов тория. Поэтому величина катодного потенциала может быть выражена уравнением:

$$\varphi = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + \frac{RT}{2F}\ln\frac{[Th^{4+}]_s}{[Th^{2+}]}.$$

Когда при заданной плотности тока i на катоде достигается стационарное состояние, величины концентраций ионов тория в прикатодном слое электролита определяются соотношениями:

$$[Th^{4+}]_s = [Th^{4+}] - \frac{\delta}{2FD_{Th^{4+}}} i \text{ и } [Th^{2+}]_s = \frac{\delta}{2FD_{Th^{2+}}} i,$$

где $[Th^{4+}]$ — мольно-долевая концентрация ионов Th^{4+} в электролите, δ — толщина диффузионного слоя возле катода, $D_{Th^{4+}}$ и $D_{Th^{2+}}$ — коэффициенты диффузии ионов Th^{4+} и Th^{2+} в расплаве.

Отсюда величина стационарного катодного потенциала:

$$\varphi = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{[Th^{4+}] - \delta/2FD_{Th^{4+}} i}{\frac{\delta}{2FD_{Th^{2+}}} i} \right\}$$

или

$$\varphi = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln \left\{ \frac{2FD_{Th^{2+}} [Th^{4+}]}{i} - \frac{D_{Th^{2+}}}{D_{Th^{4+}}} \right\}.$$

При малых плотностях тока, когда $i \ll 2FD_{Th^{2+}} [Th^{4+}]$, членом $D_{Th^{2+}}/D_{Th^{4+}}$ в подлогарифмическом выражении как слагаемым можно без большой ошибки пренебречь, тогда

$$\varphi = \text{const} - \frac{2{,}3\, RT}{2F} \lg i,$$

где

$$\text{const} = \frac{E_1^0 + E_2^0}{2} + \frac{RT}{2F} \ln 2FD_{Th^{2+}} [Th^{4+}].$$

Действительно такая зависимость наблюдается на опыте при плотностях тока $i < 10^{-2}$ А/*см*^{2}.

С увеличением плотности тока первый член в выражении под логарифмом уменьшается и в конце концов становится соизмеримым по величине со вторым ($D_{Th^{2+}} / D_{Th^{4+}}$). Катодный потенциал начинает все быстрее возрастать по мере того, как разность между ними приближается к нулю. Очевидно, что увеличение концентрации ионов Th^{4+} в электролите, а также повышение температуры должны приводить к росту предельной плотности тока перезаряда ионов тория на катоде.

В предыдущих рассуждениях мы учитывали только диффузию ионов Th^{2+} из прикатодного слоя в объем электролита и могли при этом объяснить ход поляризационных кривых. Повидимому, диффузия ионов Th^{3+} не сказывается заметным образом на величине катодного потенциала. Дело в том, что в расплаве по всей вероятности диффундируют не простые ионы Th^{4+}, Th^{3+} и Th^{2+}, а их комплексные группировки с анионами. С увеличением заряда и уменьшением радиуса иона должно возрастать число анионов, связываемых катионом в комплексе, что приводит к уменьшению его подвижности. Можно поэтому ожидать, что в расплаве наименее подвижны ионы Th^{4+} и наиболее подвижны ионы Th^{2+}. Ионы трехвалентного тория занимают промежуточное положение. В силу этого обстоятельства из прикатодного слоя в объем электролита должны, в основном, диффундировать ионы Th^{2+} даже в том случае, когда их концентрация ниже, чем ионов Th^{3+}. В объеме электролита ионы Th^{2+} могут, взаимодействуя с ионами Th^{4+}, давать ионы Th^{3+}, т. е. конечный результат будет таким же, как и при непосредственной диффузии ионов Th^{3+}.

Осаждение на катоде металлического тория. При $D_к$ = 0,02—0,20 А/*см*^{2}, в зависимости от температуры и концентрации ионов Th^{4+} в электролите, на поляризационных кривых наблюдается второй резко выраженный излом: потенциал катода практически перестает меняться с дальнейшим

повышением силы тока электролиза. На катоде появляется осадок металлического тория.

Как показали проведенные в нашей лаборатории исследования, потенциал индиферентного (молибденового) электрода становится равным потенциалу металлического ториевого электрода, когда в приэлектродном слое электролита при заданной температуре достигается соотношение мольно-долевых концентраций ионов Th^{2+} и Th^{4+}, определяемое эмпирическим уравнением:

$$\lg \frac{[Th^{2+}]_s}{[Th^{4+}]_s} = -10{,}50431 + \frac{13367}{T}.$$

При повышении температуры от 600 до 800° соотношение $\frac{[Th^{2+}]_s}{[Th^{4+}]_s}$ меняется примерно от 10^5 до 10^2. Следовательно, в этом температурном интервале металлический торий начинает выделяться на молибденовом катоде лишь после того, как в прикатодном слое электролита подавляющая часть ионов Th^{4+} восстановится до Th^{2+}. Так как ионы Th^{2+} образуются за счет восстановления ионов Th^{4+} из объема электролита, вышеуказанное уравнение можно записать следующим образом:

$$\lg \frac{[Th^{4+}]}{[Th^{4+}]_s} = -10{,}50431 + \frac{13367}{T},$$

где $[Th^{4+}]$ — концентрация ионов Th^{4+} в объеме, а $[Th^{4+}]_s$ — в прикатодном слое электролита.

В одной из наших работ было найдено, что равновесный потенциал ториевого электрода относительно ионов Th^{4+} в хлоридных расплавах, содержащих не более 25 вес. % $ThCl_4$, меняется с температурой и концентрацией согласно эмпирическому уравнению (относительно хлорного электрода сравнения)

$$E_{Th/Th^{4+}} = -2{,}568 + 4{,}742 \cdot 10^{-4}\, T + 0{,}496 \cdot 10^{-4}\, T \lg [Th^{4+}].$$

Если считать, что потенциал катода при выделении металлического тория равен равновесному, т. е. определяется мольно-долевой концентрацией ионов Th^{4+} в приэлектродном слое электролита: $\varphi = E^0 + \frac{RT}{4F} \ln [Th^{4+}]_s$, то его можно выразить уравнением:

$$\varphi = -3{,}231 + 9{,}952 \cdot 10^{-4}\, T + 0{,}496 \cdot 10^{-4}\, T \lg [Th^{4+}].$$

Ниже в таблице приведены рассчитанные по этому уравнению значения катодного потенциала для исследованных нами температур и концентраций Th^{4+} в электролите. Внесена поправка на противоположную по знаку термоэлектродвижущую силу между молибденовым и угольным электродами.

Таблица

Температура в °С	Термо-ЭДС	0,18 вес. % $ThCl_4$ $[Th^{4+}] = 1{,}33 \cdot 10^{-4}$	2,6 вес. % $ThCl_4$ $[Th^{4+}] = 1{,}95 \cdot 10^{-3}$	27,8 вес. % $ThCl_4$ $[Th^{4+}] = 2{,}49 \cdot 10^{-2}$
600	0,008	—2,52	—2,47	—2,42
700	0,009	—2,44	—2,38	—2,33
800	0,011	—2,36	—2,30	—2,24

Как видно, потенциалы, отвечающие началу выделения металлического тория на молибденовом катоде, лежат на поляризационных кривых несколько положительнее рассчитанных величин равновесных потенциалов ториевого электрода, особенно в расплавах с низким содержанием тория. Это обусловлено быстрой деполяризацией за счет тока (порядка 1 mA),

отбираемого от ячейки шлейфным осциллографом после прерывания поляризующего тока. Однако после того, как на катоде накапливается достаточное количество металлического тория, эффект деполяризации становится незначительным и катодный потенциал в пределах возможных ошибок измерений ($\pm 0{,}02$V) совпадает с равновесным потенциалом ториевого электрода. А это означает, что электрокристаллизация тория из расплавов не сопровождается сколько-нибудь заметной поляризацией. Действительно, температура его рекристаллизации 355°, рассчитанная по эмпирической формуле $t = \alpha \frac{t_{пл}}{a}$, где $t_{пл}$ — точка плавления металла (1800°), a — наибольший параметр его решетки (5,075 Å) и α — коэффициент, который принят равным единице [25], значительно ниже температуры электролиза.

Потенциал выделения металлического тория достигается при плотностях тока, близких к предельному диффузионному току разряда ионов Th^{4+} до Th^{2+}. Если бы действительная поверхность катода при осаждении тория оставалась неизменной, то предельный диффузионный ток разряда Th^{4+} до металла должен бы быть примерно в два раза больше предельного тока перезаряда ионов. Однако в действительности этого не наблюдается. Катодный потенциал мало меняется в значительно более широких интервалах номинальных плотностей тока (рассчитанных на геометрическую поверхность основного молибденового катода), особенно в расплавах с высокой концентрацией тория. Повидимому, это обусловлено тем, что при выделении кристаллического осадка тория активная поверхность катода меняется и номинальная величина плотности тока уже не отвечает действительной. Как было показано исследованиями Ваграмяна [26], Горбуновой и Данкова [27], плотность тока, рассчитанная на растущую (активную) поверхность кристаллических катодных осадков металлов из водных растворов, остается постоянной в течение всего процесса электролиза. При повышении силы тока электролиза активная поверхность осадка увеличивается и притом так, что истинная плотность тока сохраняется прежней. Очевидно, аналогичное явление может иметь место и в случае электрокристаллизации маталлов из расплавленных электролитов.

Совместное выделение на катоде тория и щелочного металла. При повышении силы тока электролиза истинная плотность тока остается постоянной лишь до тех пор, пока обеспечивается перенос ионов Th^{4+} из объема электролита к растущим частям кристаллов катодного осадка металла. Иными словами, развитие активной поверхности катодного осадка должно беспрепятственно следовать за ростом силы тока электролиза. Когда оно начинает отставать, катодный потенциал быстро возрастает до —3,3 — — 3,4 V относительно хлорного электрода и при дальнейшем повышении силы тока остается практически постоянным. На катоде появляется щелочной металл.

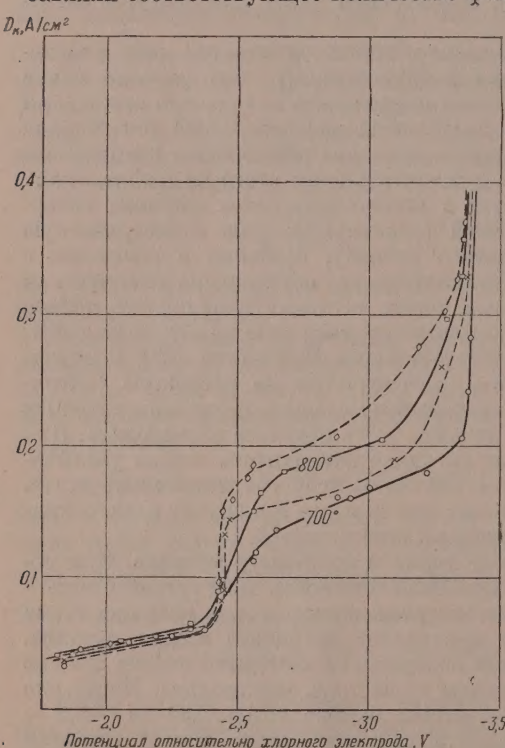
Вполне очевидно, что переносу ионов Th^{4+} способствует повышение температуры и особенно концентрации тория в электролите, что можно хорошо видеть на поляризационных кривых. В расплаве, содержащем 27,8 вес. % $ThCl_4$, катодный потенциал, а стало быть и истинная плотность тока, мало меняется в широких пределах изменения силы тока электролиза (более чем в 50 раз). С понижением концентрации этот интервал уменьшается. Здесь следует иметь в виду относительный характер поляризационных кривых в области выделения тория. В соответствии с наблюдениями Ваграмяна [26] измеряемые величины катодного потенциала, скачкообразно возраставшие после увеличения силы тока электролиза, постепенно падали до тех пор, пока не устанавливалась «самоприспособляющаяся» плотность тока.

Ряд авторов, в том числе Андрье [28] и Дроссбах [19], полагает, что при электролизе расплавленных смесей, содержащих соли щелочных или щелочно-земельных металлов, на катоде первоначально выделяется щелочной или щелочно-земельный металл, который затем химически восстанав-

ливает другие компоненты расплава. Наши исследования не подтверждают такого механизма электролиза.

Поляризация молибденового катода при электролизе смешанных фторидно-хлоридных расплавов, содержащих торий

Нами была также изучена поляризация молибденового катода в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия с добавкой 2,2 и 20 вес. % ThF_4. Тетрафторид тория специально не готовили, а к хлоридному расплаву, содержащему эквивалентное количество тетрахлорида, добавляли соответствующее количество фторида щелочного металла. Результаты некоторых измерений представлены графически на фиг. 5.



Фиг. 5. Поляризация молибденового катода в смешанном фторидно-хлоридном расплаве, содержащем 2,2 вес. % ThF_4. Пунктирными кривыми представлена поляризация в чисто хлоридном расплаве, содержащем эквивалентное количество $ThCl_4$

Введение в расплав ионов фтора в количествах, эквивалентных тетрафториду тория, не оказывает заметного влияния на характер катодной поляризации при малых плотностях тока, когда на катоде происходит перезаряд ионов. Различие проявляется при более высоких плотностях тока, особенно в области разряда ионов Th^{4+} до металла; оно выражается в том, что во фторидно-хлоридных расплавах катодный потенциал смещается в сторону более отрицательных значений и щелочной металл начинает выделяться при меньших силах тока электролиза.

Такое явление, повидимому, обусловлено тем, что ионы Th^{4+} во фторидно-хлоридных расплавах менее подвижны, чем в чисто хлоридных. В силу меньшего радиуса ионов фтора, фторидные комплексы более прочны по сравнению с хлоридными; поэтому они образуются в ходе электролиза по мере накопления в прикатодном слое электролита ионов фтора, затрудняют тем самым последующий разряд Th^{4+}. Вполне естественно, что потенциал выделения щелочного металла не меняется заметным образом при переходе от хлоридного к смешанному фторидно-хлоридному расплаву. Это объясняется тем что ионы щелочных металлов в расплавах не образуют комплексных группировок с анионами.

ВЫВОДЫ

1. Изучена поляризация молибденового катода при 600, 700 и 800° в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия, содержащей 0,18, 2,6 и 27,8 вес. % $ThCl_4$ или 2,2 и 20 вес. % ThF_4, в интервале плотностей тока от 10^{-3} до 4 А/$см^2$.

2. Установлено, что при относительно небольших плотностях тока (ниже 0,01 А/*см*²) на катоде происходит восстановление ионов Th^{4+} до Th^{2+}. Катодный потенциал при этом меняется с плотностью тока по закону концентрационной поляризации. Потенциал осаждения металлического тория достигается с приближением к предельному диффузионному току разряда ионов Th^{4+} до Th^{2+}. Истинная плотность тока при образовании осадка металла сохраняется постоянной. В случае малой концентрации ионов металла в электролите, повышение силы тока электролиза может привести к одновременному выделению щелочного металла.

3. Показано, что введение в расплав ионов фтора в количествах, эквивалентных ThF_4, повышает потенциал выделения металлического тория на катоде, но не сказывается заметным образом на перезаряде ионов тория при малых плотностях тока и на потенциале выделения щелочного металла.

Уральский филиал
Академии наук СССР

Поступило
23.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Карпачев и С. Ремпель, ЖФХ **11**, 144 (1938).
2. К. М. Горбунова, Изв. АН СССР, ОХН **1933**, 255.
3. С. Карпачев и С. Ремпель, ЖФХ **8**, 134 (1936).
4. С. А. Плетнев и В. Н. Розов, ЖФХ **11**, 641 (1938).
5. Б. Ф. Марков, И. Г. Щербаков и В. Калитова, ЖФХ **13**, 1472 (1939).
6. А. И. Журин, Тр. Ленинградского инд. ин-та, отд. метал. № 4, 60 (1940).
7. H. Grothe, Z. Electrochem. **53**, 362 (1949).
8. P. Drossbach, P. Petrick, Z. Electrochem. **58**, 95 (1954).
9. Ю. К. Делимарский, Е. М. Скобец и Л. С. Беренблюм, ЖФХ **22**, 1108 (1948).
10. N. H. Nachtrieb, M. Steinberg, J. Am. Chem. Soc. **70**, 2613 (1948); **72**, 3558 (1950).
11. Ю. С. Ляликов, Ж. анал. хим. **8**, 38 (1953).
12. E. D. Black, T. De'Vries, Anal. Chem. **27**, 906 (1955).
13. Ю. К. Делимарский, Усп. хим. **23**, 766 (1954).
14. С. Карпачев и О. Полторацкая, ЖФХ **6**, 966 (1935).
15. H. Nozaki, J. Electrochem. Soc. Japan **16**, 33 (1948).
16. Ю. К. Делимарский, Л. С. Беренблюм и И. Н. Шейко. Укр. хим. ж. **16**, 252 (1952).
17. Л. Н. Антипин, ДАН **99**, 1019 (1954).
18. О. А. Есин и Л. К. Гаврилов, ЖФХ **30**, 374 (1956).
19. P. Drossbach, Z. Electrochem. **58**, 686 (1954); **59**, 512 (1955).
20. E. Hayek, T. Rehner, Exp. **5**, 114 (1949).
21. J. S. Anderson, R. W. D'Eye, J. Chem. Soc. **1949**, доп. вып. 2, 244.
22. E. Hayek, T. Rehner, A. Frank, Chemiker Z. **50**, 161 (1949); **82**, 575 (1951).
23. G. Jantsh, J. Homayer, F. Zemek, Monatsch. **85**, 526 (1954).
24. М. В. Смирнов, С. Ф. Пальгуев и Л. Е. Ивановский, ЖФХ **29**, 774 (1955).
25. Д. Г. Курилех и Л. П. Курилех, Доповiдi АН УССР **1954**, № 4, 260.
26. А. Т. Ваграмян, Электроосаждение металлов, Изд. АН СССР, 1950.
27. К. М. Горбунова и П. Д. Данков, ЖФХ **23**, 616 (1949).
28. J. L. Andrieux, Chem. Ind. **27**, 411 (1932); Rev. mét. **45**, 49 (1948); **14** Congr. Chim. ind. Paris, 1954.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

А. М. РУБИНШТЕЙН и В. А. АФАНАСЬЕВ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

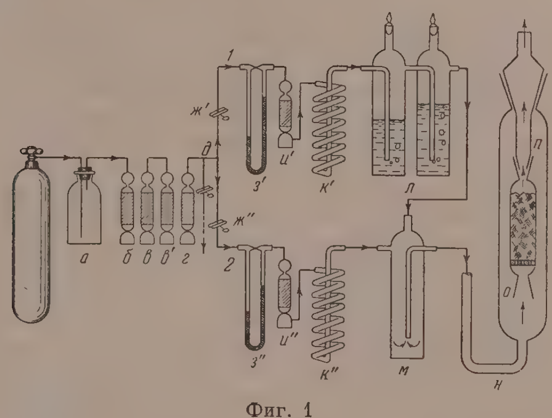
Принятые в настоящее время методы определения поверхности твердых тел по изотермам адсорбции азота, аргона или паров углеводородов (н. бутан, бензол и др.) связаны с применением высокого вакуума, специальных оптических приборов, больших количеств ртути и с постоянным потреблением жидкого азота; все это доступно далеко не всем лабораториям, в особенности, периферийным. Между тем, при изучении катализаторов знание величины их поверхности и характера пористой структуры весьма важно потому, что они в значительной степени определяют каталитическую активность. Именно эти величины и находят, анализируя изотермы адсорбции. Получение таких характеристик катализаторов становится все более и более необходимым в каждой отдельной работе по катализу при выяснении изменений, происходящих при термической обработке, старении, отравлении и регенерации и, в особенности, в целях обобщения сведений о катализаторах данной химической природы при разработке научных основ подбора и приготовления. Поэтому назрела настоятельная необходимость в экспериментальных методах определения поверхности и пористости, с аппаратурной точки зрения и по техническим соображениям доступных любой химической лаборатории. Широкие возможности в этом отношении открывает динамический метод исследования адсорбции паров органических соединений, разработанный в период первой мировой войны. Этот метод, заключающийся в весовом контроле адсорбции твердым телом газов или паров из потока газа-носителя (воздух, азот), при обыкновенном давлении, одним из первых и с выдающимся успехом применил в работах по созданию угольного противогаза Зелинский [1]; далее следует указать на работы Алексеевского [2], Окатова [3], Дубинина [4], а за рубежом — Берля с сотр. [5] и ряда других авторов [6, 7, 8].

Несмотря на то, что динамический метод нашел широкое применение для изучения динамической активности (времени защитного действия адсорбента по отношению к данному газу или пару) и адсорбционной способности пористых веществ по отношению к парам при различных их парциальных давлениях и, несмотря на то, что этот метод позволяет снимать изотермы адсорбции, он совершенно не применялся до последнего времени для определения величины поверхности катализаторов. Лишь в 1951 г. Фрике с сотр. [9], работая с Al_2O_3, и Дэвис [10], изучавший активные угли, использовали изотермы адсорбции паров бензола, измеренные динамическим методом. Однако в работе [9] сопоставления результатов с данными определений другими методами отсутствовали. Таким образом, из-за слишком малого количества экспериментальных данных вопрос о возможности определения этим методом поверхностей, значительно меньших, чем у активных углей, а тем более — вопрос о нижней границе величин, доступных определению динамическим методом с достаточной степенью точности, остался открытым, как и ряд чисто экспериментальных деталей метода в применении к катализаторам. Кроме того, необходимо было выяснить, в

какой степени соответствия окажутся при различных величинах поверхности данные, полученные динамическим методом и другими, уже ставшими классическими адсорбционными методами определения. Выяснению всех этих вопросов и посвящена наша работа, назначение которой — привлечь внимание исследователей к удобному и простому методу получения характеристики величины поверхности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поскольку желательно проводить адсорбционные измерения динамическим методом при обыкновенном давлении и комнатной температуре, в качестве адсорбатов наиболее удобны вещества, имеющие при указанных условиях достаточно высокую упругость пара и возможно больший молекулярный вес и хорошо адсорбирующиеся. Этим требованиям удовлетворяют такие вещества, как бензол (p_s при 20° 74,7 *мм*, *M* 78,1) и CCl_4 (p_s при 20° 91,3, *M* 153, 8).



Фиг. 1

Излагаемые ниже детали метода разработаны при определении величин поверхности более 50 катализаторов с удельной поверхностью от 4 до 550 $м^2/г$ (преимущественно по адсорбции паров бензола с азотом в качестве газа-носителя); было измерено также несколько изотерм адсорбции четыреххлористого углерода.

Аппаратура. Для определения поверхности адсорбцией паров из потока был изготовлен прибор, мало отличающийся от приборов, обычно применяемых для исследования динамической активности и адсорбционной способности твердых тел; схема этого прибора изображена на фиг. 1. Ток азота поступает в большую буферную емкость *а*, предназначенную для обеспечения равномерности его подачи, осушается и очищается в колонках *б, в, в', г*, наполненных соответственно активированным углем, силикагель-индикатором (синий силикагель) и натронной известью; для предварительной грубой регулировки тока служит кран *д*, сбрасывающий в атмосферу избыток азота. После крана *д* поток раздваивается, и оба потока, регулируемые зажимами *ж'* и *ж''* и замеряемые реометрами *з'* и *з''*, поступают через защитные склянки *и'* и *и''* с синим силикагелем (улавливающие пары воды, улетучивающиеся из реометров) в медные змеевики *к'* и *к''*, где принимают температуру термостата. Далее один поток направляется в испарители *л*, наполненные жидким бензолом или другим адсорбатом, насыщается его парами и смешивается в смесителе *м* со вторым потоком чистого азота. Варьируя соотношение скоростей этих двух потоков азота, последовательно создают любое давление паров адсорбируемого вещества в системе в пределах p/p_s от 0 до 1. Из смесителя объединенный поток, содержащий пары адсорбируемого вещества определенной и постоянной во времени

концентрации, поступает в адсорбционную часть прибора *в*, в которой помещена трубочка с навеской катализатора, величина которой в наших опытах менялась от 0,5 до 3 *г*. Части прибора *к, л, м* и *н* были термостатированы ($\pm 0{,}1°$; водяной термостат). Скорости потоков азота менялись в пределах от 0 до 30—35 *мл/мин*; реометры были изготовлены для этого интервала скоростей.

Методика опытов и расчетов. Образец катализатора, если он взят не непосредственно после приготовления, предварительно прогревается 5—6 *ч* при умеренных температурах, не вызывающих необратимых изменений в его структуре, лучше всего — при температуре использования его в каталитическом опыте или при температуре заключительной стадии его приготовления, например для MgO — при 400—420°. При этом удаляются вода или органические вещества, адсорбированные при хранении или в условиях опыта. После этого на аналитических весах берется точная навеска образца в предварительно взвешенную адсорбционную трубочку, которая присоединяется к шлифу отростка *п* (фиг. 1) и опускается в адсорбер *н*. Предварительный цикл адсорбции — десорбции, рекомендованный в работе [10] для активированных углей, как будет показано ниже, в большинстве случаев не требуется. Построение изотермы можно начать от низких относительных давлений, двигаясь по адсорбционной ветви, или со стороны высоких относительных давлений, идя по десорбционной ветви. Для этого включают ток азота, регулируя его по заранее рассчитанной на основании формулы (1) таблице зависимости p/p_s от соотношения скоростей потоков и устанавливая при помощи зажимов *ж′* и *ж″* соответствующие показания реометров. Через некоторое время (от 30 *мин* до 1 *ч*) адсорбционная трубочка вынимается, закрывается пробочками и взвешивается. При каждом значении p/p_s эта операция повторяется до достижения постоянного веса. В результате получают величину адсорбции в граммах на навеску при данном давлении паров, т. е. соответствующую точку на изотерме адсорбции. Повторяя эту процедуру при других, повышающихся относительных давлениях, получают всю изотерму адсорбции. Десорбционную ветвь изотермы снимают, изменяя p/p_s в обратном направлении, для чего в каждой последующей точке ослабляют ток N_2 через часть прибора *л* и усиливают ток чистого азота, доводя p/p_s до нуля.

Давление паров адсорбата зависит от скорости потока чистого азота, разбавляющего в смесителе поток насыщенного при T опыта пара. Эта зависимость выражается формулой [10]:

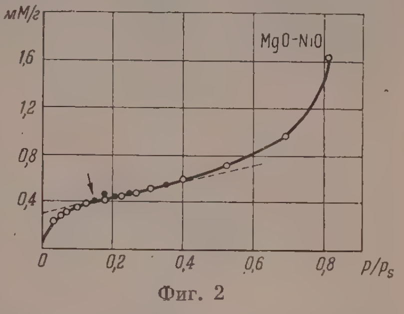
$$p/p_s = \frac{v_1}{v_1 + v_2 - v_2 \cdot p_s/p_A}, \qquad (1)$$

где p/p_s — относительное давление паров адсорбата, v_1 — скорость тока азота, насыщаемого парами адсорбата; v_2 — скорость тока чистого азота, p^s — упругость насыщенного пара адсорбата, p_A — атмосферное давление в миллиметрах (точнее — сумма атмосферного давления и выраженного в миллиметрах рт. ст. гидравлического сопротивления системы, которым, как показано ниже, можно пренебречь).

Изотерма строится в обычных координатах — по оси абсцисс откладывают значения относительных давлений p/p , а на оси ординат — величины адсорбции в миллимолях на 1 *г*. Величина поверхности определяется по полученным изотермам либо графическим методом по точке B, соответствующей заполнению монослоя и являющейся началом прямолинейного участка изотермы, либо по уравнению БЭТ [11] и рассчитывается по формуле $S = a_m \cdot \omega_0 \cdot N$, где a_m — емкость монослоя) количество адсорбированного вещества) в молях на 1 *г*, ω_0 — площадка, занимаемая одной адсорбированной молекулой па поверхности, N — число Авогадро.

Следует отметить, что из 59 изотерм, измеренных нами этим методом, 55 имели нормальную S-образную форму и только 4 изотермы, снятые без предварительного прокаливания продолжительное время хранившихся

образцов, имели вогнутый начальный участок и оказались не пригодными для обычного графического расчета величины поверхности. При расчетах мы приняли величину ω_0 для бензола равной 39Å (ср. [12]). В качестве типичного примера получаемых изотерм приведем изотерму для катализатора $MgO \cdot NiO$ с удельной поверхностью 96 $м^2/г$ (фиг. 2); соответствующие опытные данные представлены в табл. 1.



Фиг. 2

Предварительная обработка образцов. Ввиду невозможности тренировки образца в вакууме в аппаратуре динамического метода, были поставлены опыты по очистке поверхности катализаторов нагреванием и промывкой адсорбата. Предварительное нагревание на воздухе катализаторов, хранившихся некоторое время после приготовления, сильно изменяет форму изотерм и приближает их к изотермам, снятым на вакуумной установке. Типичные примеры влияния предварительной термической обработки приведены на

Фиг. 3

фиг. 3: изотермы *I* сняты на предварительно прогретых при 420° образцах MgO-катализаторов, а изотермы *II* — на необработанных. На фиг. 3, *в* треугольничками изображены точки изотермы, снятой для ката-

лизатора MgO-7 на вакуумной установке по адсорбции паров бензола при 20°, т. е. по тому же адсорбату и при той же температуре, что и динамическим методом фиг. 3, *в* показывает что в результате предварительного прогревания поверхность катализатора в достаточной степени очистилась, что видно из почти полного совпадения результатов с полученными на вакуумной установке. Без предварительной термической подготовки образцы дают изотермы, не имеющие S-образной формы, на которых (фиг. 3, *а* и *б*, изотермы *II*) невозможно выделить точку *B* и графическим

Таблица 1

Катализатор MgO—NiO (навеска 1,2975 *г*)

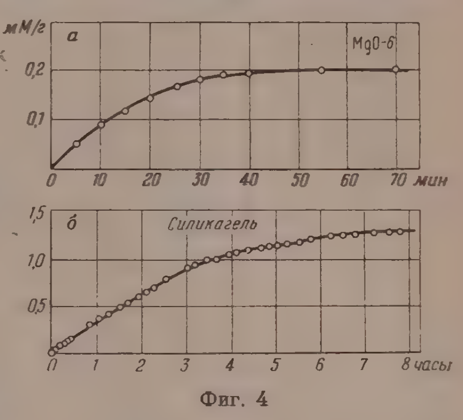
Скорости потоков N_2 в *мл/мин*		p/p_s	Привес при установившемся адсорбционном равновесии в *г* на 1,2975 *г*	Величина адсорбции в *мМ/г*
v_1	v_2			
1	30	0,036	0,0233	0,230
1	20	0,052	0,0285	0,281
1	15	0,069	0,0310	0,306
2	20	0,100	0,0350	0,345
2	15	0,128	0,0384	0,379
3	15	0,181	0,0420	0,414
4	15	0,228	0,0455	0,449
5	15	0,270	0,0481	0,475
6	15	0,307	0,0521	0,514
6	10	0,400	0,0598	0,590
5	5	0,526	0,0731	0,721
5	2,5	0,690	0,0983	0,970
10	2,5	0,810	0,1650	1,628
5	10	0,356	0,0553	0,546
3	10	0,250	0,0448	0,482
3	12,5	0,210	0,0450	0,444
2	10	0,181	0,0440	0,434
2	12,5	0,150	0,0410	0,404

путем подойти к определению величины поверхности. Фиг. 3, *а* также показывает изменение формы изотермы в результате предварительного прогрева образца. Расчет величины удельной поверхности для MgO-7 по точке *B* дал при динамическом методе измерения изотермы 113 *м²/г*, а при вакуумном 114 *м²/г*. Расчет же по уравнению БЭТ по изотерме *II* MgO-7 дал значительно меньшую величину — 85 *м²/г*, что указывало на то, что часть поверхности непрогретого катализатора была занята адсорбированными веществами, скорее всего — парами воды. Аналогичные результаты были получены и с рядом других образцов. Эти опыты показывают что если катализатор взят для измерения изотермы не непосредственно по завершении его приготовления, то предварительная термическая его обработка обязательна для получения надежных результатов.

Промывка образца парами адсорбата также должна приводить к очистке поверхности от физически адсорбированных веществ. Она может производиться либо путем проведения предварительного цикла адсорбции — десорбции [10], либо выдерживанием навески в насыщенном паре адсорбата в эксикаторе и последующей продувкой чистым азотом для десорбции адсорбата перед измерением изотермы. Как показали наши опыты, такая промывка для катализаторов отнюдь не обязательна: при образцах с не очень большими величинами удельной поверхности (приблизительно до 100 *м²/г*) она иногда дает удовлетворительные результаты, однако не имеет преимуществ перед термической подготовкой. Для катализаторов же с большими поверхностями (в наших опытах — силикагель с удельной поверхностью 550 *м²/г*) предварительная промывка или цикл адсорбции — десорбции не вполне устраняет расхождение между последователь-

но снятыми изотермами, что, видимо, связано с малой доступностью тонких пор адсорбату. Отсутствие необратимого гистерезиса в области низких p/p_s для катализаторов со средними величинами удельной поверхности указывает на то, что очищение поверхности от адсорбированных газов в значительной степени происходит уже в самом процессе адсорбции.

Время установления адсорбционного равновесия. Время установления адсорбционного равновесия не только определяет скорость измерения изотермы или отдельной точки, но должно учитываться и для получения надежных результатов. Опыты показали, что время установления равновесия увеличивается с возрастанием поверхности катализаторов. Это иллюстрируется снятыми нами кинетическими кривыми, изображенными на фиг. 4. На фиг. 4, *а* изображена кинетическая кривая адсорбции паров CCl_4 на катализаторе с $S = 124$ *м²/г* при $p/p_s = 0{,}036$: адсорбционное равновесие установилось за 40 *мин.* В случае катализатора с $S = 204$ *м²/г* (адсорбат бензол) при том же относительном давлении равновесие устанавливается уже за 3 *ч*, а при $S = 550$ *м²/г* только за 7 *ч* (фиг. 4, *б*). Таким образом, на измерение одной точки изотермы в зависимости от величины удельной поверхности и характера пористости образца затрачивается от 1 до 6—7 *ч*. Следует отметить, что для определения величины удельной поверхности можно ограничиться снятием участка изотермы до $p/p_s = 0{,}5$—$0{,}6$, значительно сократив таким путем время, затрачиваемое на определение.



Фиг. 4

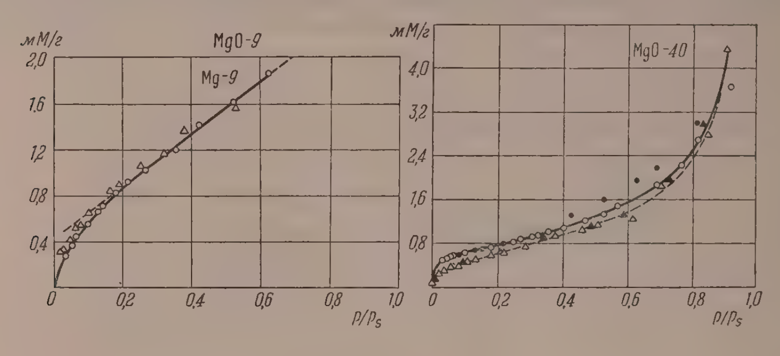
Воспроизводимость результатов. Нижеследующие результаты показывают, что динамический метод измерения изотерм адсорбции дает вполне удовлетворительно воспроизводимые данные: при повторных определениях на разных навесках были получены величины поверхности для катализатора MgO-32, равные 176 и 195 *м²/г*, для катализатора MgO-12 113 и 108 *м²/г* и для катализатора MgO-6 113, 124 и 129 *м²/г*. Из этих данных видно, что расхождение результатов, получаемых на отдельных пробах одного и того же катализатора, не превышает 10—12%, что можно считать вполне допустимым ввиду различий навесок и возможной неполной тождественности самих проб.

Контроль результатов, получавшихся в настоящей работе при помощи динамического метода, и степень соответствия с результатами, получаемыми другими методами. Как уже ясно из предшествующего изложения, данные, полученные динамическим методом, контролировались измерением изотерм адсорбции паров бензола при 20° на стандартной вакуумной установке с кварцевыми пружинными весами.* Как и динамическим методом, вакуумным методом снимались адсорбционная и десорбционная ветви изотермы. Степень совпадения результатов представлена на фиг. 5, на которой кружками обозначены точки, полученные динамическим, а треугольниками обозначены точки, полученные вакуумным методом, причем зачернены точки десорбционной ветви.

Так как измерения проводились на большом количестве катализаторов на основе MgO (различные препараты MgO и смешанные катализаторы,

* Эти изотермы были сняты Б. А. Захаровым при проведении наших совместных работ [13, 14], протекавших одновременно с настоящим исследованием.

содержавшие по 10 мол. % других окислов), то мы воспользовались для контроля результатов, даваемых динамическим методом, также одним из новых и удобных методов, разработанным Цеттльмойером и Уокером [15] для чистой MgO — определением величины поверхности по адсорбции иода из неводного раствора. Следует подчеркнуть, что в наших опытах этот



Фиг. 5

метод с успехом был распространен на смешанные MgO-катализаторы, как это видно из приводимых ниже табличных данных.

В табл. 2—4 представлен весь основной экспериментальный материал; в них указан состав катализаторов, величины поверхностей, определенные динамическим ($S_д$), вакуумным ($S_в$) и иодиметрическим ($S_и$) методами, а также степень соответствия результатов, выраженная отношением

Таблица 2

№ по пор.	Катализатор	$S_д$	$S_в$	$S_и$	$S_д/S_в$	$S_д/S_и$
1	SiO_2	550	560	—	0,98	—
2	Al_2O_3 — MnO	241	241	—	1,00	—
3	MgO-9	204	205	—	1,00	—
4	MgO-33	200	—	187	—	1,07
5	MgO-32	195	—	183	—	1,07
6	MgO-4	179	—	178	—	1,01
7	MgO-30	179	—	186	—	0,96
8	MgO-32	176	—	183	—	0,96

величин $S_д$ к $S_в$ и $S_и$. Для удобства рассмотрения катализаторы разбиты на группы по величине удельной поверхности: 150 *м²/г* и более (табл. 2); 150—100 *м²/г* (табл. 3); 100—20 *м²/г* (табл. 4).

Фиг. 5 показывает, что изотермы, измеренные динамическим методом на большом протяжении величин p/p_s, хорошо совпадают с изотермами, снятыми вакуумным методом; наблюдались случаи, когда изотермы динамического метода лежали несколько выше, чем вакуумные, но имели с последними одинаковую форму. Уже из этого совпадения или близкого подобия изотерм следует, что оба метода должны давать хорошо сходящиеся результаты. Что это действительно так, видно по данным табл. 2—4: величина $S_д/S_в$ очень близка к единице. В хорошем соответствии находятся эти данные и с результатами определений по адсорбции иода из раствора в CCl_4 : $S_д/S_и$ также мало отличается от единицы. Таким образом, можно отметить очень хорошее совпадение результатов, даваемых примененными тремя независимыми методами, для катализаторов, имею-

щих поверхность более 20 $м^2/г$, и считать, что динамический метод позволяет достаточно точно определять величину поверхности таких катализаторов, разумеется в тех случаях, когда они не изменяются при соприкосновении с воздухом, которое почти неизбежно в силу особенностей самого метода (взвешивание адсорбционной трубочки, которую приходится вынимать из прибора и ставить обратно, открывая и закрывая пробочками). Худшие результаты получились с катализаторами, имевшими удельную поверхность ~ 20 $м^2/г$, как это видно из данных табл. 4, обр. 10—12; кроме того, для четырех образцов с поверхностью до 20 $м^2/г$ была получена величина $S_д/S_в$ около 0,6. Причины этого нам не вполне ясны; можно лишь предположить, что в последних из указанных случаев предварительная подготовка образцов не привела к достаточной очистке или что часть пор была недоступна большим молекулам бензола. Возможно, что для катализаторов с малой поверхностью последняя может быть удовлетворительно определена динамическим методом при каких-либо дополнительных приемах предварительной обработки: этот вопрос подлежит дальнейшей экспериментальной проверке.

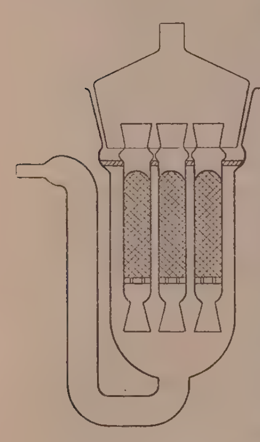
Таблица 3

№ по пор.	Катализатор	$S_д$	$S_в$	$S_и$	$S_д/S_в$	$S_д/S_и$
1	MgO-34	146	—	140	—	1,04
2	MgO-40	146	124	—	1,18	—
3	MgO — NiO № 4	139	—	140	—	0,99
4	MgO-6	113	117	110	0,97	1,03
5	MgO-31	127	—	140	—	0,91
6	MgO-6	124	117	110	1,06	1,13
7	MgO-1	117	130	131	0,90	0,90
8	MgO-7	113	114	108	0,99	1,05
9	MgO-12	110	106	126	1,04	0,87
10	MgO-29	106	—	115	—	0,92
11	MgO-41	99	—	98	—	1,01
12	MgO — NiO № 2	96	—	98	—	0,98

Таблица 4

№ по пор.	Катализатор	$S_д$	$S_в$	$S_и$	$S_д/S_в$	$S_д/S_и$
1	MgO-23	89	—	84	—	1,06
2	MgO-24	78	53	78	1,47	1,00
3	MgO-NiO	58	—	57	—	1,02
4	MgO-18	56	52	52	1,08	1,08
5	MgO-22	49	—	54	—	0,91
6	CrSe	39	38	—	1,03	—
7	NiSe-ZnSe	35	23	—	1,52	—
8	MgO-36	28	—	28	—	1,00
9	NiSe	23	24	—	0,96	—
10	MgO-46	22	—	26	—	0,85
11	MgO-47	22	—	16	—	1,37
12	MgO-39	22	—	17	—	1,29
13	MgO-38	20	—	20	—	1,00

Одновременное измерение нескольких изотерм адсорбции. В целях экономии времени и достижения большей производительности аппаратуры мы поставили ряд опытов, снимая изотермы адсорбции паров C_6H_6 одновременно на 6 образцах катализаторов. Для этой цели была изготовлена адсорбционная часть прибора, изображенная на фиг. 6. Опыты показали, что адсорбционное равновесие в этом приборе достигается значительно медленнее, чем при применении одной трубочки с образцом, однако получаемые результаты таковы же по точности, как и описанные в предыдущих разделах экспериментальной части. С замедлением установления адсорбционного равновесия при одновременном снятии нескольких изотерм можно бороться, уменьшая «мертвое» пространство в адсорбционной части прибора, а также несколько увеличивая линейную скорость тока азота, содержащего пары бензола, т. е. объединенного потока, поступающего из смесителя *м* (фиг. 1). Применение прибора с несколькими адсорбционными трубочками можно рекомендовать для катализаторов с малыми или средними величинами поверхности: в этом случае действительно может быть достигнута значительная экономия времени.



Фиг. 6

Источники возможных ошибок. При данной величине навески и при данном адсорбируемом веществе получаемые результаты в первую очередь зависят от точности установления заданного давления пара в потоке (т. е. от точности реометров и поддержания постоянной скорости тока азота), от точности взвешивания и, в гораздо меньшей степени, от точности термостатирования и изменения атмосферного давления. Действительно простые расчеты, проведенные нами для $p/p_s = 0{,}525$, показали что, при изменении атмосферного давления от 730 до 760 *мм* величина p/p_s, вычисленная по формуле (1), изменяется только на 0,0015. Именно поэтому можно предварительно рассчитать соотношения скоростей потоков азота, необходимые для получения того или иного значения p/p_s. Эти же данные показывают, что гидравлическим сопротивлением системы, составляющим 10—20 *мм* рт. ст., можно пренебречь и принять p равным атмосферному давлению без заметного искажения результатов. Для термостатирования мы пользовались ультратермостатом и считали температуру постоянной в пределах 0,1°: вполне допустимы несколько большие колебания температуры и использование самых простых термостатов. Ошибки, вызываемые двумя рассмотренными причинами, меньше, чем обусловленные измерением скоростей потоков азота реометрами; точность измерения объема пропущенного газа составляла в наших опытах 0,08—0,1 *мл/мин*; в области средних p/p_s такая неточность учета скоростей потоков дает ошибку в величине p/p_s, равную 0,005, а в области малых p/p_s — до 0,01. Следовательно, необходимо самым тщательным образом подбирать и калибровать реометры и главное очень точно регулировать потоки азота и поддерживать жидкость в них на постоянном при каждом p/p_s уровне.

Если пользоваться обычными аналитическими весами, обладающими точностью $2 \cdot 10^{-4}$ *г*, то при навеске адсорбента в 1 *г* и применении бензола в качестве адсорбата чувствительность метода составляет $2 \cdot 10^{-4}$ *мМ/г*, что соответствует ошибке в определении поверхности, приблизительно равной 0,05 *м²/г*, т. е. такой, которой вполне можно пренебречь.

Все рассмотренные ошибки определения, свойственные самому методу, оказываются ничтожно малыми по сравнению с ошибкой, привносимой выбором величины молекулярной площадки ω_0 (например для бензола по литературным данным ω_0 принимается в некоторых работах равной 39, а в других — 32,3 и даже 23 Å²), как это ясно из формулы $S = a_m \cdot \omega_0 . N$. Од-

нако, если не стремиться к определению «абсолютной» величины поверхности, то для серии определений вполне допустимо пользоваться тем или иным обоснованным значением величины ω_0.

Отметим в заключение, что так как сравнение величины поверхности и ее влияния на активность имеет смысл лишь для катализаторов одинаковой химической природы, однотипных по составу, для катализа бо́льший интерес представляет не абсолютная величина поверхности, а соотношение величин для ряда образцов катализаторов. Поэтому точность определений, достигаемая при помощи динамического метода, оказывается вполне достаточной для оценки катализаторов по признаку величины поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что метод измерения изотерм адсорбции паров бензола при обыкновенных температуре и давлении, с аппаратурной точки зрения доступный любой химической лаборатории, с успехом может применяться для определения величин поверхности катализаторов и дает результаты, хорошо согласующиеся с получаемыми при применении высоковакуумной аппаратуры.

2. В интервале величин удельной поверхности от 20 $м^2/г$ и выше расхождение результатов по этим двум методам не превышает 10%. Такая же степень совпадения наблюдается для чистой MgO и смешанных MgO-катализаторов при использовании названных двух методов и метода [15].

3. Установлена применимость метода [15] к смешанным катализаторам на основе MgO.

4. Обсуждены источники возможных ошибок и способы подготовки образцов к определению.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Д. Зелинский, В. С. Садиков, Уголь как противогаз, Изд. Хим. ком. гл. арт. упр., противогазовый отдел, П., 1918; Н. Д. Зелинский, Избр. труды, т. II, 590, Изд. АН СССР, 1941.
2. Е. В. Алексеевский, ЖРХО 55, 401 (1924); 62, 221 (1930); Е. В. Алексеевский и З. Е. Гольбрайх, ЖОХ 4, 936 (1934); Е. В. Алексеевский, З. Е. Гольбрайх и Т. Г. Видман, ЖПХ 12, 1343 (1939).
3. А. П. Окатов, ЖПХ 2, 21 (1939); А. П. Окатов и И. А. Хаинский, ЖОХ, 1, 1181 (1931).
4. М. М. Дубинин и К. Чмутов, Физико-хим. основы противогаз. дела, М., 1939.
5. E. Berl с сотр., Z. ang. Chem. 34, 377, 747 (1924).
6. A. J. Allmand с сотр., J. Soc. Chem. Ind. 47, 369T, 372T (1928).
7. A. Magnus, H. Roth, Z. anorg. Allg. Chem. 150, 311 (1926).
8. F. Kubelka, Koll.-Z. 55, 129 (1931).
9. R. Fricke, K. Jokers, Z. anogr. allg. Chem. 265, 42 (1951).
10. R. Davis, Chem. Ind. 1952, № 8, 160.
11. S. Brunauer, P. Emmet, E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60, 309 (1938).
12. S. Katzow, J. Chem. Phys 2, 841 (1934); см. также ссылку [10].
13. А. М. Рубинштейн, Б. А. Захаров, Н. А. Прибыткова и В. А. Афанасьев, ДАН 102, 1135 (1955); 103, 83 (1955).
14. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов и Б. А. Захаров, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 587.
15. A. C. Zettlemoyer, W. C. Walker, Ind. Eng. Chem. 39, 69 (1947).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

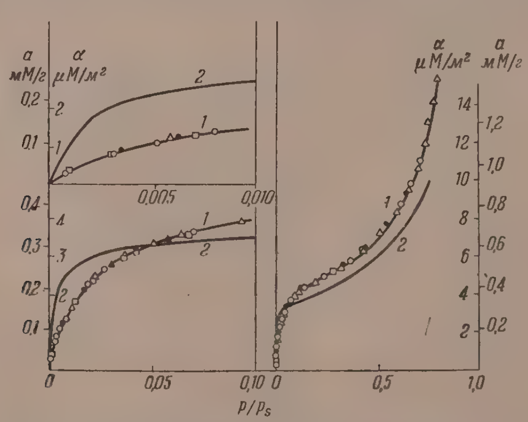
Н. Н. АВГУЛЬ, Г. И. БЕРЕЗИН, А. В. КИСЕЛЕВ и И. А. ЛЫГИНА

ТЕПЛОТА АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА НА САЖАХ, ТЕРМОДИНАМИКА И АДСОРБЦИОННЫЕ СИЛЫ

В предыдущей работе по исследованию теплот адсорбции углеводородов определялась теплота адсорбции паров н. гексана на окисленной и графитированной сажах [1]. Настоящая работа посвящена изучению адсорбции паров бензола на тех же сажах. Молекулы обоих углеводородов содержат одинаковое число атомов углерода, но имеют резко различное строение, поэтому определение и сопоставление теплот адсорбции этих углеводородов и теоретический расчет энергии адсорбционных сил для них представляет большой интерес для исследования природы адсорбции, а также имеет практическое значение для обоснования процессов хроматографического разделения углеводородов. Для удобства сравнения в этой работе принята та же схема изложения материала и расчетов, что и в [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

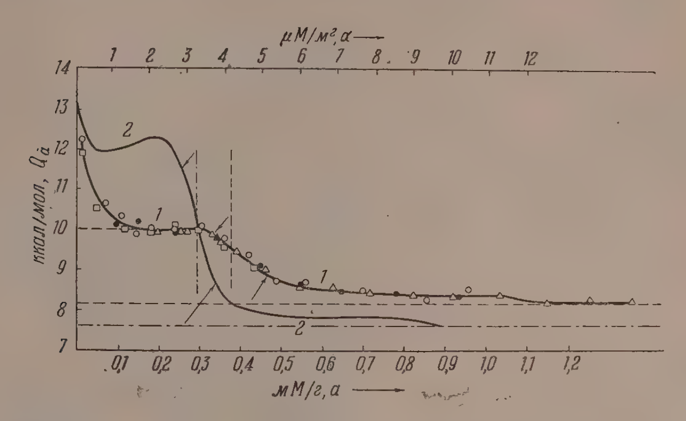
В работе исследовались те же образцы сажи, что и в предыдущей [1]. Исходным образцом являлась канальная сажа «сферон-6», эвакуированная в течение 12 *ч* при температуре ~900°. Этот образец значительно окислен с поверхности. Графитированный образец был получен следующим образом: та же сажа «сферон-6» эвакуировалась в течение 6 *ч* при температуре ~950° и далее прогревалась при 1700° в токе водорода в печи Таммана в течение 1,5 *ч*. Образец охлаждался в токе водорода. В полученном образце произошло укрупнение кристаллитов, составляющих частицы сажи, поверхность его стала более однородной.



Фиг. 1. Изотермы адсорбции паров бензола (*1*) и н. гексана (*2*) на графитированной саже «сферон-6» при 20°. Черные точки — десорбция

Вслед за исследованием на этих образцах теплоты адсорбции паров гексана [1], они были снова эвакуированы в калориметрической гильзе при

280°, после чего определялась адсорбция паров бензола. Опыты проводились при 20°. Теплоты адсорбции измерялись при помощи автоматического калориметра с постоянным теплообменом (модель 1953 г.), являющегося усовершенствованной моделью калориметра, описанного в [2]. Адсорбция



Фиг. 2. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров бензола (*1*) и н. гексана (*2*) от адсорбированного количества на графитированной саже

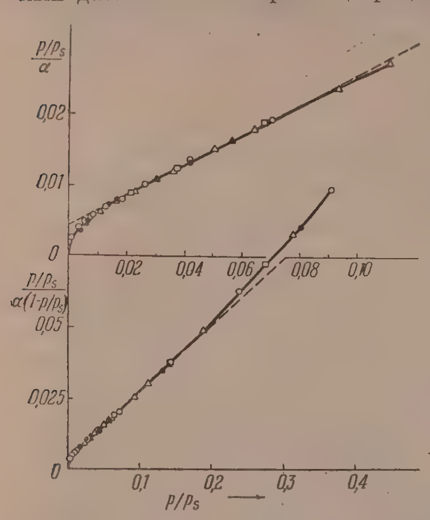
измерялась объемным жидкостным методом при помощи вакуумной микробюретки, аналогичной описанной в [3].

Изотерма адсорбции паров бензола на графитированной саже приведена на фиг. 1 в трех масштабах по оси относительных давлений p/p_s (кривые с точками). Так как величина поверхности образца известна [1], то на фиг. 1 кроме относительного масштаба *a* (*мМ/г*) дан также абсолютный масштаб величин адсорбции α *μМ/м²*. Было проведено три серии измерений, которые дали совпадающие результаты. Различные обозначения точек относятся к разным сериям. Изотерма адсорбции имеет S-образный вид. Изотерма десорбции вплоть до очень малых относительных давлений совпадает с изотермой адсорбции.

Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции Q_a для паров бензола от адсорбированного количества приведена на фиг. 2 (кривая *1*). Здесь также даны два масштаба величин адсорбции — относительной и абсолютный. Обозначения точек те же, что и на фиг. 1. Вертикальным пунктиром отмечено заполнение поверхности плотным мономолекулярным слоем. Из фиг. 2 видно, что при заполнении первых 25% поверхности теплота адсорбции резко падает, при заполнении же следующих 50% поверхности она остается постоянной. При переходе к адсорбции второго слоя молекул бензола теплота адсорбции круто падает. При этом она не достигает уровня теплоты конденсации L (горизонтальный пунктир), чистая теплота адсорбции второго слоя молекул $Q_a - L$ составляет ~ 0,5 *ккал/мол*. При адсорбции третьего слоя молекул бензола происходит дальнейшее медленное снижение теплоты адсорбции до величин, близких к теплоте конденсации бензола.

Для сравнения адсорбционных свойств бензола и н. гексана на графитированной саже на фиг. 1 и 2 приведены также изотермы адсорбции и теплоты адсорбции н. гексана на той же саже, взятые из работы [1] (кривые *2* без точек). На фиг. 2 соответствующим вертикальным пунктиром отмечено заполнение поверхности плотным мономолекулярным слоем н. гексана, а соответствующим горизонтальным пунктиром — уровень теп-

лоты конденсации его паров. Из фиг. 1 видно, что при малых относительных давлениях изотерма адсорбции н. гексана лежит значительно выше изотермы адсорбции бензола. Вблизи $p/p_s = 0{,}05$ изотермы пересекаются, и адсорбция бензола становится больше адсорбции н. гексана. Изотермы выше $p/p_s = 0{,}2$ приблизительно аффинны.



Фиг. 3. Абсолютная изотерма адсорбции паров бензола на графитированной саже «сферон-6» в координатах уравнения Лэнгмюра (вверху) и в координатах уравнения БЭТ (внизу)

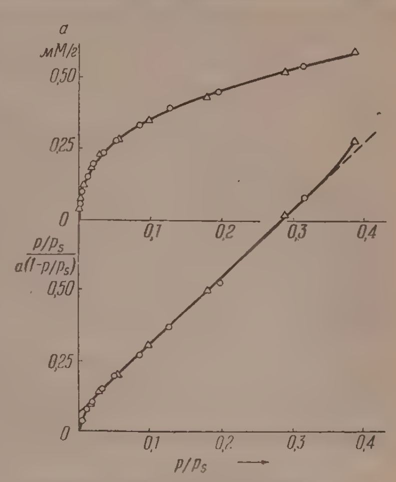
Причина резкой разницы в адсорбируемости бензола и гексана в начальной части наглядно объясняется сопоставлением теплот адсорбции. Из фиг. 2 видно, что в средней части заполнения мономолекулярного слоя, характеризующей однородную часть поверхности, теплота адсорбции гексана на 2,1 *ккал/мол* больше, чем теплота адсорбции бензола. Величина Q_a для н. гексана составляет здесь 12,1 *ккал/мол*, а для бензола 10,0 *ккал/мол*. Чистые же теплоты адсорбции $Q_a - L$ отличаются еще больше, почти в два с половиной раза. Пересечение же изотерм адсорбции в области завершения мономолекулярного слоя выше $p/p_s = 0{,}05$ объясняется тем, что площадь, занимаемая молекулой в плотном монослое, для бензола меньше, чем для гексана. В области полимолекулярной адсорбции изотермы аффинны и отношение величин адсорбции обоих веществ близко к отношению величин ω_0 для этих углеводородов (см. ниже).

Термодинамика адсорбции в системе бензол — графитированная сажа

1. Уравнения абсолютной изотермы адсорбции. Так же как и для системы н. гексан — графитированная сажа [1], для системы бензол — графитированная сажа мы применили теоретические уравнения Лэнгмюра и БЭТ, а также уравнение Хэлси. На фиг. 3 изображена абсолютная изотерма адсорбции паров бензола на графитированной саже в координатах линейной формы первых двух уравнений. Уравнение Хэлси оказалось в этом случае неприменимым. Из верхней части фиг. 3 видно, что уравнение Лэнгмюра выполняется в интервале p/p_s от 0,01 до 0,06, что соответствует изменению величин адсорбции от 1,4 до 3,5 $\mu M/м^2$. Из фиг. 2 видно, что в этом интервале величин адсорбции теплота адсорбции остается постоянной, что является теоретической предпосылкой выполнения этого уравнения. Из графика уравнения Лэнгмюра получается константа адсорбционного равновесия $K_1 = 51$ и емкость мономолекулярного слоя $\alpha_m = 4{,}60\ \mu M/м^2$.

Уравнение БЭТ выполняется в более широком интервале относительных давлений в сторону бо́льших p/p_s (в интервале p/p_s от 0,01 до 0,20), при этом величина адсорбции изменяется от 1,4 до 4,5 $\mu M/м^2$. Из графика уравнения БЭТ получаются его константы $C = 56$ и $\alpha_m = 4{,}12\ \mu M/м^2$. Таким образом, константы K_1 и C, являющиеся по смыслу одной и той же величиной [1], и константы α_m, определенные из обоих уравнений, близки. Различие лежит в пределах 10%.

При сопоставлении фиг. 3 с соответствующим графиком для системы гексан — графитированная сажа [1] видно, что оба уравнения в случае бензола выполняются, но в более узком интервале, чем для гексана. Это можно объяснить следующими двумя причинами. Во-первых, молекулы бензола из-за их компактности более чувствительны к оставшейся неоднородности поверхности, что сужает интервал применимости уравнений в области малых p/p_s. Во-вторых, в случае уравнения БЭТ интервал высоких относительных давлений сужается потому, что величина чистой теплоты адсорбции $Q - L$ для первого слоя молекул бензола значительно меньше, чем для н. гексана, а величина теплоты адсорбции Q_i второго слоя составляет значительно бо́льшую в процентном отношении величину от теплоты адсорбции первого слоя. Таким образом в случае бензола предпосылка уравнения БЭТ о равенстве теплоты адсорбции второго и последующего слоев скрытой теплоте конденсации L, лучше оправдывающаяся в случае н. гексана, в случае бензола выполняется значительно хуже.

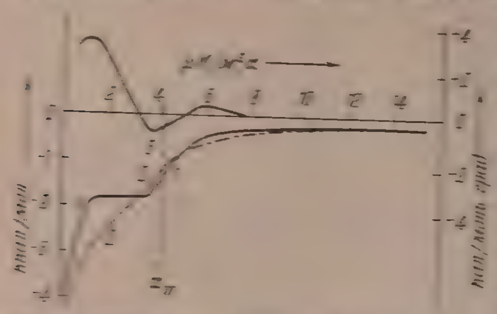


Фиг. 4. Изотерма адсорбции паров бензола на исходной саже «сферон-6» (вверху) и та же изотерма в координатах уравнения БЭТ (внизу)

На основании уравнения БЭТ мы оценили величину площади молекулы бензола на графитированной саже ω_0 в 40,3 Å^2. Эта величина хорошо согласуется с приведенной в работе [4] для адсорбции паров бензола на саже «графон» величиной 41 Å^2. Таким образом, молекулы бензола в адсорбционном слое ориентированы параллельно поверхности сажи. Площадь ω_0 для молекулы бензола, адсорбированной на неграфитированной саже, определялась в работах [5] и [6]. В первой из этих работ была получена величина $\omega_0 = 46{,}5$ Å^2, во второй $\omega_0 = 44{,}5$ Å^2. Нами была определена изотерма адсорбции паров бензола на исходном образце сажи более точным методом, чем в работах [5] и [6]. Изотерма адсорбции на этом образце изображена на фиг. 4, вверху в обычных координатах, внизу — в координатах уравнения БЭТ. Изотерма адсорбции подчиняется уравнению БЭТ в интервале p/p_s от 0,02 до 0,3 и в интервале величин адсорбции от 0,2 до 0,55 *мМ/г*. Из графика уравнения БЭТ получаем константы $C = 35$ и $a_m = 0{,}408$ *мМ/г*. Так как поверхность этого образца сажи известна [1], то можно было рассчитать ω_0 для бензола, что составило 44,0 Å^2. Эта величина близка к полученной в [5] и [6] и является наиболее точной. Из приведенных величин ω для этих образцов сажи видно, что при переходе от неграфитированной сажи к графитированной происходит увеличение энергетической константы C и уменьшение площади, приходящейся на одну молекулу, т. е. величина ω_0 является функцией энергии адсорбции, как это было отмечено в работе [7].

2. Работа, теплота и энтропия адсорбции. Зная дифференциальные теплоты адсорбции, мы смогли рассчитать и сопоставить изменение термодинамических величин в системе графитированная сажа — бензол. Изменение полной энергии $\frac{\partial \Delta U}{\partial a}$, свободной энергии $\frac{\partial \Delta F}{\partial a}$ и энтропии $\frac{\partial \Delta S}{\partial a}$ было рассчитано нами так же, как в [1], и приведено на фиг. 5. По мере роста адсорбции состояние адсорбированного бензола приближается к состоянию его в свободной жидкости. Ход кривой изменения внутренней энергии мы уже рассмотрели выше (фиг. 2). Свободная энергия

адсорбции монотонно изменяется. Кривая изменения дифференциальной энтропии адсорбции имеет сложный волнообразный вид. В начале заполнения поверхности энтропия положительна. В этой области энтропия проходит через максимум, после чего по мере заполнения поверхности она падает и переходит в отрицательную область. Это падение продолжается почти вплоть до плотного заполнения монослоя. В области перехода к адсорбции во втором слое мольная энтропия растет, после чего при дальнейшем заполнении второго слоя опять наблюдается уменьшение энтропии.



Фиг. [illegible]. Зависимость изменения термодинамических величин при адсорбции паров бензола на графитированной саже от абсолютной величины адсорбции. Кривые 1 и 2: $\frac{\partial \Delta U}{\partial a}$ и $\frac{\partial \Delta F}{\partial a}$ — масштаб слева, кривая 3: $\frac{\partial \Delta S}{\partial a}$ — масштаб справа

Полученные данные говорят о том, что подвижность молекул бензола в начале заполнения первого слоя больше, чем в свободной жидкости. По мере заполнения поверхности подвижность молекул бензола резко уменьшается и вблизи образования плотного монослоя становится уже меньше, чем в свободной жидкости. Молекулы, адсорбирующиеся в разреженном втором слое, снова более подвижны, чем в жидкости. При дальнейшем заполнении состояние адсорбированного бензола уже близко к его состоянию в свободной жидкости. Начальный максимум на кривой связан, вероятно, с известной неоднородностью поверхности, которая несколько уменьшает подвижность молекул бензола.

Сопоставление кривой изменения энтропии адсорбции для бензола на графитированной саже с соответствующей кривой для гексана [1] показывает, что энтропийные кривые имеют совершенно одинаковый вид, однако кривая для бензола значительно сдвинута в положительную область по сравнению с кривой для н. гексана. Это указывает на большую подвижность молекул бензола в адсорбционном слое в соответствии с меньшей теплотой адсорбции. Это ясно видно из сопоставления величин среднего мольного изменения энтропии при адсорбции первого слоя адсорбата. Если для гексана оно составляет —[illegible] кал/мол·град, то для бензола оно равняется —[illegible] кал/мол·град, т. е. больше на [illegible] единиц энтропии.

3. Стандартные величины свободной и полной энергии и энтропии адсорбции. Для сравнения с другими адсорбатами в работе [1] сопоставлялись величины термодинамических функций при определенном заполнении поверхности θ. За стандартное состояние было принято заполнение 50% поверхности. Соответствующие стандартные величины при $\theta = 0,5$ обозначены так:

$$\left(\frac{\partial \Delta U}{\partial a}\right)_{\theta=0,5} = \Delta U^0, \quad \left(\frac{\partial \Delta F}{\partial a}\right)_{\theta=0,5} = \Delta F^0, \quad \left(\frac{\partial \Delta S}{\partial a}\right)_{\theta=0,5} = \Delta S^0.$$

Для системы бензол — графитированная сажа $Q_a^0 = 10,0$ ккал/мол; $\Delta U^0 = -(Q_a^0 - L) = -1,95$ ккал/мол; $\Delta F^0 = -1,40$ ккал/мол; $\Delta S^0 = -1,9$ кал/мол·град. Соответствующие величины для гексана составляют $Q^0 = 11,1$ ккал/мол, $\Delta U^0 = -4,[illegible]$ ккал/мол, $\Delta F^0 = -[illegible]$ ккал/мол, $\Delta S^0 = -[illegible]$ кал/мол·град.

4. Работа, теплота и энтропия смачивания. На основании кривых зависимости полной энергии и свободной энергии (фиг. 5) нами были рассчитаны работа, теплота и энтропия смачивания [1].

$$\frac{A_{смач}}{s} = -\int_0^{x_s} \frac{\partial \Delta F}{\partial x} dx + \sigma, \qquad (1)$$

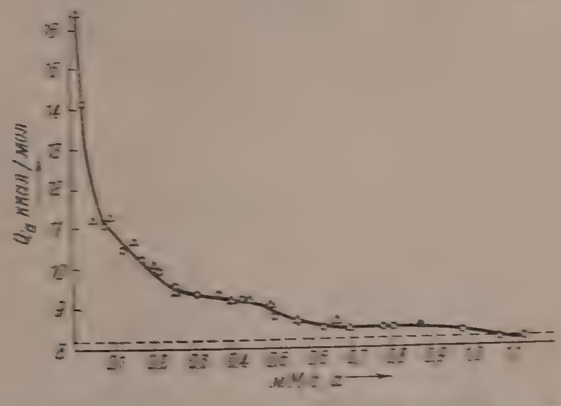
где σ — поверхностное натяжение бензола, равное 28.1 эрг/см². Графическое интегрирование дает для работы смачивания 86.2 эрг/см²

$$\frac{Q_{смач}}{s} = -\int_0^{x_s} \frac{\partial \Delta H}{\partial x} dx - \varepsilon, \qquad (2)$$

где ε — полная поверхностная энергия бензола (равная 65.9 *эрг/см²*).

Графическое интегрирование дает $\frac{Q_{смач}}{s}$ = 115 эрг/см². Эта величина хорошо согласуется с непосредственно измеренными теплотами смачивания для двух различных графитов: 114 и 117 эрг/см² [8]. Работа смачивания при 20° составляет 75% от теплоты смачивания. Энтропия смачивания равна — 0.109 *эрг/см² · град*.

Нами была также измерена дифференциальная теплота адсорбции паров бензола на исходном образце окисленной сажи (фиг. 6). Она монотонно убывает по мере роста заполнения поверхности, что вызвано неоднородностью поверхности неграфитированной сажи. Графическое интегрирование дает для теплоты смачивания этой сажи 125 эрг/см². Отсюда видно, что, хотя ход кривых дифференциальной теплоты адсорбции для графитированной и неграфитированной сажи совершенно различен, интегральный эффект оказывается в этом случае малочувствительным к различию этих образцов. В работе [9] для теплоты смачивания окисленного образца такой же сажи «сферон-6» была получена величина 300 эрг/см², т. е. больше чем в 2 раза превышающая полученную нами и в работе [8]. По-видимому, величина, полученная в [9], неправильна.



Фиг. 6. Зависимость дифференциальной теплоты адсорбции паров бензола от величины адсорбции на исходном образце сажи «сферон-6». Пунктир — теплота конденсации

Теоретический расчет энергии адсорбции бензола на графите

Можно было ожидать, что адсорбция бензола, так же как и н. гексана, вызывается лишь дисперсионными взаимодействиями. Теоретический расчет энергии взаимодействия бензола с графитом был проведен нами

таким же способом, как и ранее [1]. Энергия взаимодействия изолированной молекулы бензола, адсорбированной на базисной плоскости, с решеткой графита рассчитывалась по формуле

$$\Phi = -C\left[\sum\left(\frac{1}{r^6} - \frac{r_0^6}{2r^{12}}\right) + \frac{\pi\nu}{6(r')^3}\right] = -Cf(r, r_0), \tag{3}$$

где C — константа дисперсионного взаимодействия. Первый член суммы $\frac{1}{r^6}$ учитывает энергию взаимодействия звена молекулы бензола и атома углерода решетки графита, расположенных на расстоянии r; второй член суммы $\frac{r_0^6}{2r^{12}}$ учитывает соответствующую энергию отталкивания; здесь r_0 — равновесное расстояние молекулы бензола от поверхности графита, равное 3,55 Å, т. е. сумме межплоскостного расстояния в решетке графита 1,7 Å и полутолщины молекулы бензола 1,85 Å [10].

Суммирование проводилось по 100 ближайшим атомам объема адсорбента. Последний член уравнения (3) учитывает взаимодействие молекулы бензола со всеми остальными атомами адсорбента по интегральной формуле Лондона [11], где ν — число атомов углерода в 1 *см*^{3}, а r' — 8,5 Å; этот последний член составляет всего $\sim$ 4 % всей величины $f(r, r_0)$.

Константа C рассчитывалась по формуле Кирквуда [12]

$$C = -6mc^2\frac{\alpha\alpha_1}{\alpha/\chi + \alpha_1/\chi_1}, \tag{4}$$

где m — масса электрона, c — скорость света, и α и $\varkappa$ — поляризуемости и диамагнитные восприимчивости графита и бензола, равные соответственно $0{,}937\cdot10^{-24}$ *см*^{3}, $-10{,}54\cdot10^{-30}$ *см*^{3} и $10{,}32\cdot10^{-24}$ *см*^{3}, $-92{,}0\cdot10^{-30}$ *см*^{3}. Величина суммы $\sum\left(\frac{1}{r^6} - \frac{r_0^6}{2r^{12}}\right)$ зависит от положения молекулы над решеткой графита. При перемещении молекулы она меняется в пределах 15% [13]. Так как молекулы бензола при обычных температурах на поверхности графика подвижны, то мы принимали в расчет среднее значение этой суммы.

При расчете энергии взаимодействия бензола величина $f(r, r_0)$ составила $3{,}20\cdot10^{45}$ *см*$^{-6}$, что значительно больше соответствующей величины для гексана $2{,}86\cdot10^{45}$ *см*$^{-6}$ [1]. Однако, благодаря меньшим величинам средней поляризуемости и диамагнитной восприимчивости бензола, величина константы C для него оказалась значительно меньше, чем для гексана, и равнялась $3{,}37\cdot10^{-45}$ *ккал · см*^{6}*/моль*, что дало величину энергии взаимодействия бензола с поверхностью графита — Φ = 10,8 *ккал/моль*. Для гексана — Φ = 12,0 *ккал/моль*. Вычисленная величина — Φ для бензола удовлетворительно согласуется с полученной нами величиной теплоты адсорбции, составляющей 10,0 *ккал/моль*. Для гексана в работе [1] мы получили соответственно 12,0 и 11,8 *ккал/моль*. Теоретически вычисленные величины для гексана и бензола дают при переходе от одного углеводорода к другому последовательность, также хорошо согласующуюся с соответствующей последовательностью для теплот адсорбции. При переходе от гексана к бензолу теоретический расчет дает уменьшение энергии адсорбции от 12,0 до 10,8 *ккал/моль*, опыт дает в этом же случае уменьшение теплоты адсорбции от 11,8 до 10,0 *ккал/моль* *.

Таким образом, теплота адсорбции этих углеводородов на графите удо-

---

* При адсорбции на силикагеле последовательность иная: теплота адсорбции паров бензола больше, чем гексана, вследствие добавления энергии образования π-комплексов молекул бензола с кислым гидроксилом кремнекислоты [14].

влетворительно теоретически описывается энергией дисперсионных взаимодействий с решеткой графита.

Авторы благодарят М. М. Дубинина за его интерес к этой работе и ее поддержку и А. П. Архипову за помощь при измерениях.

ВЫВОДЫ

1. При помощи автоматического калориметра с постоянным теплообменом и адсорбционной установки с капиллярной микробюреткой определены дифференциальные теплоты и изотермы адсорбции паров бензола на исходном — окисленном и на графитированном образцах сажи. Большая часть поверхности графитированной сажи однородна и заполняется при постоянной теплоте адсорбции. Изотерма адсорбции удовлетворительно описывается уравнениями Лэнгмюра и БЭТ.

2. Исследована зависимость от заполнения поверхности свободной и полной энергии и энтропии адсорбции. Определены соответствующие стандартные величины для адсорбции паров и смачивания.

3. Произведен теоретический расчет энергии адсорбции бензола при помощи суммирования дисперсионных взаимодействий со 100 ближайшими атомами решетки графита с учетом взаимодействий с остальными атомами по интегральной формуле. Вычисленная величина энергии адсорбции весьма близка к измеренной теплоте адсорбции.

4. Сопоставлены изотермы и теплоты адсорбции паров бензола и гексана. В соответствии с теоретическим расчетом теплота адсорбции бензола в мономолекулярной области значительно меньше, чем гексана.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступила
7.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, Г. И. Березин, А. В. Киселев и И. А. Лыгина, ЖФХ 30, 2106 (1956).
2. А. В. Киселев, В. Ф. Киселев, Н. Н. Микос, Г. Г. Муттик, А. Д. Рунов и К. Д. Щербакова, ЖФХ 23, 577 (1949).
3. В. П. Древинг, А. В. Киселев, Ю. А. Эльтеков, ДАН 86, 349 (1952).
4. R. N. Smith, C. Pierce, H. Cordes, J. Am. Chem. Soc. 72, 5595 (1950).
5. А. П. Карнаухов, А. В. Киселев и Е. В. Храпова, ДАН 92, 361 (1953).
6. П. А. Теснер и М. М. Полякова, ДАН 93, 1061 (1953).
7. А. В. Киселев и Ю. А. Эльтеков, ЖФХ 29, 904 (1955).
8. F. E. Bartell, R. M. Suggitt, J. Phys. Chem, 58, 36 (1954).
9. В. Ф. Киселев, ДАН 89, 113 (1953).
10. Л. Паулинг, Природа химической связи, М.— Л., Госхимиздат, 1947.
11. Ф. Лондон, Проблемы кинетики и катализа, ОНТИ, Химтеоретиздат, Л., 1937, 3, стр. 329.
12. J. G. Kirkwood, Phys. Z. 33, 57 (1932).
13. R. Barrer, Proc. Roy. Soc. A161, 476 (1937).
14. А. В. Киселев, ДАН 106, 1046 (1956).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

Л. Х. ФРЕЙДЛИН и Б. Д. ПОЛКОВНИКОВ

ГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛОПЕНТАДИЕНА В БИНАРНЫХ СМЕСЯХ С ДРУГИМИ НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Селективное гидрирование циклических углеводородов с системой сопряженых двойных связей в смесях с олефинами мало исследовано. Недавно нами изучено [1] гидрирование циклопентадиена в присутствии скелетного никелевого катализатора при 25°, которое протекает в две стадии. Сначала весь циклопентадиен гидрируется до циклопентена, затем последний начинает присоединять водород с образованием циклопентана. Скорость процесса сильно зависит от природы растворителя. В среде метилового или этилового спирта обе стадии протекают быстро. В углеводородных растворителях — циклогексане, бензоле вторая стадия идет медленно и стадийный характер процесса фиксируется также на кинетической кривой. Можно предположить, что последовательность гидрирования непредельных связей циклопентадиена обусловлена адсорбционным вытеснением образующегося циклопентена циклопентадиеном с поверхности катализатора, тогда как ни спирт, ни циклогексан не могут вытеснить олефина [2]. В связи с этим в данной работе изучалось гидрирование циклопентадиена в смесях с циклопентеном и другими непредельными углеводородами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

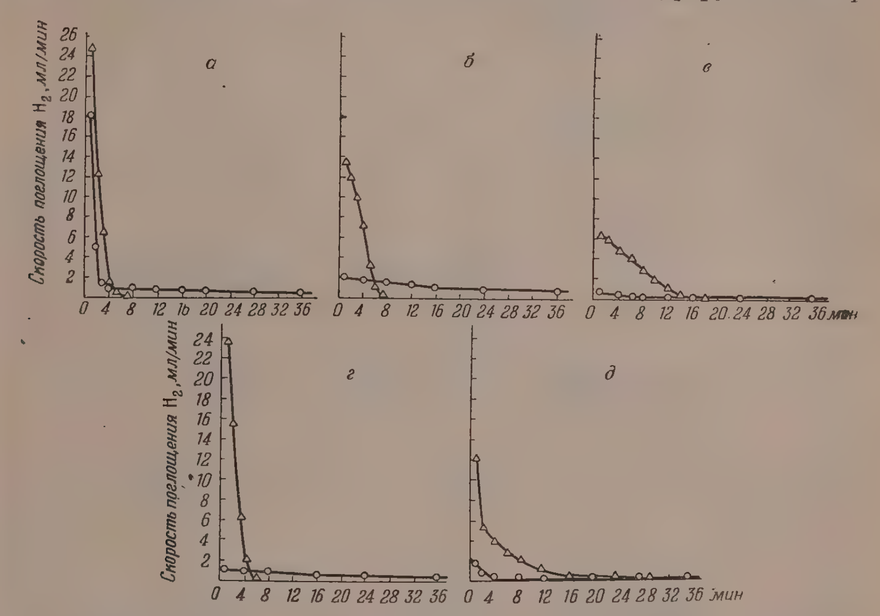
Методика и условия опытов. Гидрирование проводилось при 25°, нормальном давлении водорода, в качающейся стеклянной утке (длина 180 *мм*, диаметр 30 *мм*) со скоростью перемешивания 900 качаний в минуту при длине хода 12,7 *см*. Специальными опытами было установлено, что такое перемешивание вполне обеспечивает протекание реакции в кинетической области. В качестве растворителей были взяты циклогексан и 96%-ный этиловый спирт. В реакции применялся свежеприготовленный циклопентадиен (т. кип. 41—42° и n_D^{20} 1,4442—1,4446), получавшийся деполимеризацией димера. Олефины имели следующие константы: циклопентен [фр. с т. кип. 43,5—43,8° (756 *мм*); n_D^{20} 1,4252], циклогексен [фр. с т. кип. 82—83° (754 *мм*); n_D^{20} 1,4467], толан [т. пл. 60—61° (750 *мм*)], октен-1 [фр. с т. кип. 121,2—122,6° (742 *мм*); n_D^{20} 1,4130].

Катализатором служил скелетный никель, полученный выщелачиванием 20%-ным раствором гидрата окиси натрия 50%-ного никельалюминиевого сплава в течение 2 *ч* при 100°. В каждом опыте бралась новая порция (0,42 *г*) одного и того же образца катализатора. Применялся электролитический водород, освобожденный от следов кислорода.

В опытах, проводившихся в циклогексане, катализатор смывался из ложечки в утку 10 *мл* этилового спирта, спирт сливался и катализатор дважды промывался циклогексаном (по 10 *мл*). До начала реакции катализатор донасыщался водородом в тех же условиях (температура, растворитель, скорость перемешивания), в каких проводилось гидрирование.

Затем вносилась навеска гидрируемого вещества (или смеси веществ) в 10 *мл* циклогексана и начиналось гидрирование. Все подобные операции проводились в токе водорода. О скорости гидрирования и активности катализатора мы судили по скорости поглощения водорода во времени.

Гидрирование циклопентадиена в бинарных смесях с циклопентеном, циклогексеном, октеном-1 и толаном. На фиг. 1 приведены кинетические кривые гидрирования олефинов в этиловом спирте и в циклогексане. Из фиг. 1 и табл. 1 видно, что исследованные соединения гидрируются в спир-



Фиг. 1. Гидрирование: *а* — циклопентадиена, *б* — циклопентена, *в* — циклогексена, *г* — толана, *д* — октена-1 в этиловом спирте (△) и в циклогексане (○)

товой среде с значительно большей скоростью, чем в циклогексане. Так, полупериод гидрирования навески циклопентена в этиловом спирте в 9 раз, а толана в 16 раз больше, чем в циклогексане (фиг. 1, *б* и *г*). Полупериод гидрирования навески октена-1 или циклогексена в спиртовом растворе составляет 3—5 *мин*, а в циклогексане эти соединения очень медленно гидрируются (фиг. 1, *д* и *в*). Общая продолжительность реакции гидрирования навески непредельного углеводорода в спирте в 8—10 раз меньше, чем в циклогексане. Примерно такое же отличие получается при сравнении начальных скоростей гидрирования, которые в спиртовой среде для циклогексена и толана соответственно в 12 и 19 раз больше, чем в циклогексане. Разница в скоростях гидрирования циклопентадиена до циклопентена в этих растворителях невелика (фиг. 1, *а*).

Из фиг. 2 видно, что кинетические кривые гидрирования бинарных смесей циклопентадиена с олефинами в циклогексане, в общем, повторяют кинетическую кривую гидрирования одного циклопентадиена в циклогексане (фиг. 1, *а*). Можно предположить, что и при гидрировании смеси круто падающая ветвь кривой передает гидрирование циклопентадиена до циклопентена. Горизонтальная часть кривой показывает гидрирование олефина образующегося циклопентена и второго непредельного компонента смеси. Действительно, объем поглощенного водорода, считая от начала реакции до точки перегиба на кинетической кривой, при гидрировании смеси

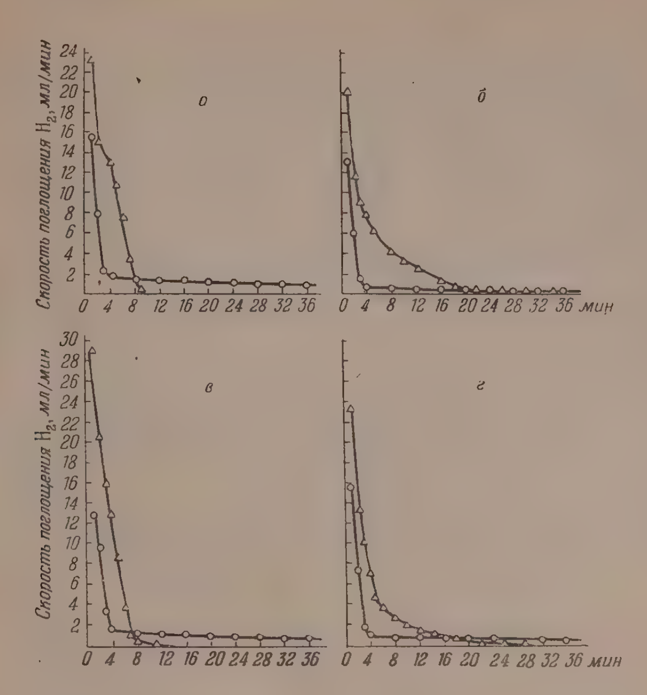
Таблица 1

Гидрирование циклопентадиена в бинарных смесях с циклопентеном, циклогексеном, толаном и октеном-1 в этиловом спирте и в циклогексане
(условия опытов: вес никеля 0,42 *г*; объем растворителя 10—15 *мл*; температура 25°; скорость перемешивания — 900 качаний в 1 *мин*)

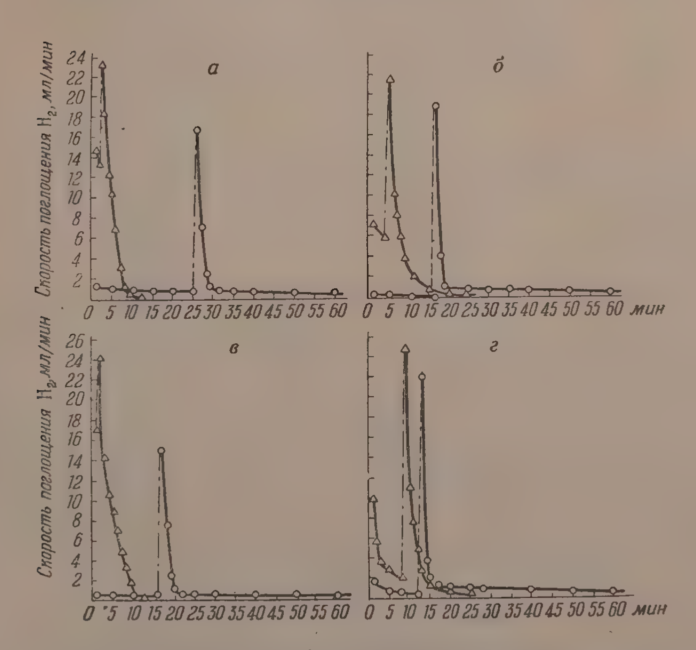
Гидрируемые вещества	Гидрирование в циклогексане: вес олефина в *г*	начальная скорость поглощения водорода в *мл/мин*	начальная скорость поглощения водорода после прибавления циклопентадиена в *мл/мин*	полупериод реакции в минутах	расход водорода до точки перегиба в *мл*	вычисленный расход водорода в *мл* *	Гидрирование в этиловом спирте: вес олефина в *г*	начальная скорость поглощения водорода в *мл/мин*	начальная скорость поглощения водорода после прибавления циклопентадиена в *мл/мин*	Полупериод реакции в минутах	Качественная реакция на циклопентадиен в точке перегиба
Циклопентадиен	0,0620	18,0	—	3	24,4	24,5	0,0624	24,8	—	1	Отрицательная
Циклопентен	0,1290	2,1	—	18	—	24,0	0,1311	13,5	—	2	—
Смесь циклопентадиена с циклопентеном	0,0651 / 0,1290	15,5	—	21	24,8	24,9 / 24,0	0,0626 / 0,1311	23,2	—	2,5	Отрицательная
Циклопентен, циклопентадиен (прибавлен)	0,1327 / 0,0699	1,3	16,7	31	26,7**	24,8 / 26,8	0,1311 / 0,0626	14,8	23,5	3	—
Циклогексен	0,1582	0,5	—	—	—	24,6	0,1557	6,3	—	5	—
Смесь циклопентадиена с циклогексеном	0,0614 / 0,1582	13,3	—	—	21,3	23,7 / 24,6	0,0624 / 0,1557	20,0	—	5	Отрицательная
Циклогексен, циклопентадиен (прибавлен)	0,1582 / 0,0614	0,5 / —	19,0 / —	— / —	23,7** / —	23,8 / 23,6	0,1557 / 0,0624	7,4 / —	21,6 / —	6 / —	— / —
Толан	0,1692	1,2	—	16	—	24,8	0,1699	23,7	—	1	—
Смесь циклопентадиена с толаном	0,0620 / 0,1692	12,8	—	—	26,6	24,5 / 24,8	0,0624 / 0,1699	29,2	—	2	Отрицательная
Толан, циклопентадиен (прибавлен)	0,1692 / 0,0620	0,6	14,9	—	25,1**	24,8 / 24,5	0,1699 / 0,0624	17,3	24,3	2,5	—
Октен-1	0,2080	1,6	—	—	—	23,8	0,2085	11,9	—	3,5	—
Смесь циклопентадиена и октена-1	0,0623 / 0,2080	15,6	—	44	25,0	24,2 / 23,9	0,0612 / 0,2085	23,7	—	3,1	Отрицательная
Октен-1, циклопентадиен (прибавлен)	0,2080 / 0,0623	1,7	22,0	24	25,3**	23,9 / 24,3	0,2085 / 0,0612	9,9	24,8	8,6	—

* На гидрирование циклопентадиена до циклопентена. ** Считая от момента внесения циклопентадиена.

Примечание. Первые цифры за скобкой относятся к первому компоненту смеси, вторые ко второму.



Фиг. 2. Гидрирование бинарных смесей циклопентадиена в этиловом спирте (△) и в циклогексане (○): *а* — с циклопентеном; *б* — с циклогексеном, *в* — с толаном; *г* — с октеном-1



Фиг. 3. Гидрирование с добавлением циклопентадиена: *а* — циклопентена, *б* — циклогексена, *в* — толана, *г* — октена-1 в этиловом спирте (△) и в циклогексане (○)

в среднем составляет 24—25 *мл*, что соответствует 50% водорода, необходимого для превращения взятой навески циклопентадиена в циклопентан. Кроме того, качественной реакцией с гидрохиноном в параллельно проводившихся опытах было установлено, что в момент, соответствующий точке перегиба, циклопентадиен отсутствует в смеси. Это указывает на селективность гидрирования циклопентадиена (до циклопентена) и подтверждает правильность нашего истолкования характера кинетической кривой гидрирования бинарных смесей в циклогексане. По характеру кинетических кривых гидрирования бинарных смесей в спиртовом растворе нельзя судить о последовательности присоединения водорода к отдельным компонентам смеси (фиг. 2). Реакцией с гидрохиноном было установлено, что и в спиртовом растворе после расхода 50% водорода от теоретически необходимого для превращения циклопентадиена в циклопентан циклопентадиен в растворе отсутствует.

Была проведена также серия опытов, в которых сначала гидрировался второй непредельный компонент в циклогексане или спирте, а по истечении нескольких минут в утку прибавлялось 0,00095 *г-мол* циклопентадиена

Таблица 2

Гидрирование циклопентадиена в бинарных смесях с пипериленом, гептином-1 и стиролом в циклогексане

(условия опытов: вес никеля 0,42 *г*; объем циклогексана 10—15 *мл*; температура 25°; скорость перемешивания 900 качаний в 1 *мин*)

Гидрируемые вещества	Вес олефина в *г*	Начальная скорость поглощения водорода в *мл мин*	Начальная скорость поглощения водорода после прибавления циклопентадиена в *мл/мин*	Полупериод реакции в минутах	Расход водорода до точки перегиба в *мл*	Вычисленный расход водорода в *мл*	Качественная реакция на циклопентадиен
Циклопентадиен	0,0627	17,8	—	3	23,3	48,8	Отрицательная
Пиперилен	0,0646	12,2	—	3	18,4	49,8	—
Смесь циклопентадиена с пипериленом	0,0628 0,0646	14,1	—	5	41,5	49,9 49,8	Положительная
Пиперилен, циклопентадиен (прибавлен)	0,1305 0,0621	18,1	17,4	14	26,3*	98,4 48,3	—
Пиперилен, циклопентадиен (прибавлен)	0,1290 0,0621	20,2	16,1	16	38,4*	97,4 48,3	—
Гептин-1	0,0874	5,4	—	8	—	46,5	—
Смесь циклопентадиена с гептином-1	0,0623 0,0874	11,8	—	6	—	48,2 46,5	Положительная
Гептин-1, циклопентадиен (прибавлен)	0,0874 0,0623	6,9	18,1	9	24,8*	46,5 48,2	—
Стирол	0,2033	8,4	—	3,5	—	50,0	—
Смесь циклопентадиена со стиролом	0,0627 0,2033	13,9	—	5,5	—	48,8 50,0	Положительная
Стирол, циклопентадиен (прибавлен)	0,2033 0,0627	11,0	17,7	4,6	30,1*	50,0 48,8	—

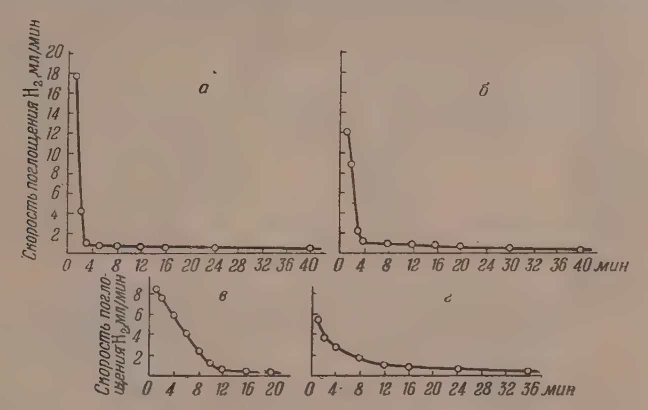
* Считая от момента внесения циклопентадиена.

в соответствующем растворителе (5 *мл*) и гидрирование продолжалось. Из фиг. 3 видно, что после прибавления циклопентадиена скорость поглощения водорода в обоих растворителях резко возрастает. В спиртовом растворе начальная скорость присоединения водорода (в точке максимума на кинетической кривой) после прибавления циклопентадиена явно пре-

вышает начальную скорость гидрирования второго непредельного компонента смеси. В циклогексане начальная скорость присоединения водорода после прибавления циклопентадиена близка к начальной скорости гидрирования циклопентадиена в этом растворителе. При гидрировании в циклогексане расход водорода, считая от момента внесения циклопентадиена до точки перегиба на кинетической кривой (~ 25 *мл*), составляет приблизительно 50% водорода, необходимого для гидрирования циклопентадиена до циклопентана. Таким образом, с момента внесения в реакционную среду циклопентадиена гидрирование второго непредельного углеводорода приостанавливается до тех пор, пока весь циклопентадиен не превратится в циклопентен.

Полученные результаты показывают, что как в циклогексане, так и в спиртовой среде циклопентадиен вытесняет циклопентен, циклогексен, октен-1 и толан с поверхности никелевого катализатора. В изученных бинарных смесях вначале избирательно гидрируется циклопентадиен (до циклопентена) и лишь затем начинает присоединяться водород к другим непредельным углеводородам.

Гидрирование циклопентадиена в бинарных смесях с пипериленом, гептином-1 и стиролом. Условия опытов даны в табл. 2. На фиг. 4 приведены кинетические кривые, показывающие скорость поглощения водорода во времени при гидрировании одного непредельного соединения, а на



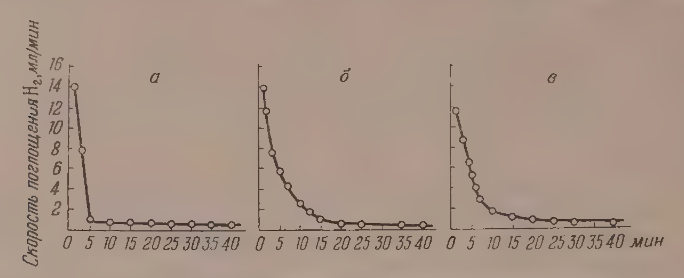
Фиг. 4. Гидрирование: *а* — циклопентадиена, *б* — пиперилена, *в* — стирола, *г* —гептина

фиг. 5 — его смеси с циклопентадиеном в циклогексане. Из фиг. 4 и табл. 2 видно, что в отличие от исследованых выше непредельных углеводородов пиперилен, стирол и гептин-1 с большой скоростью гидрируются и в среде циклогексана. Полупериод полного гидрирования навески этих соединений равен соответственно 3, 3,5 и 8 *мин*.

Кинетическая кривая гидрирования пиперилена (фиг. 4, *б*), в общем, повторяет кривую гидрирования циклопентадиена (фиг. 4, *а*). На ней также виден перегиб, соответствующий присоединению приблизительно 50% водорода, необходимого для полного насыщения взятой навески пиперилена. Перегиб на кинетической кривой гидрирования гептина-1 выражен менее отчетливо. Скорость поглощения водорода при гидрировании смеси меньше скорости присоединения водорода к циклопентадиену и больше скорости гидрирования соответствующего второго компонента взятой бинарной смеси.

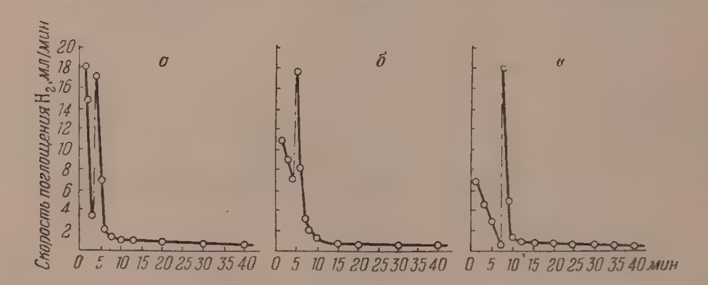
По характеру кинетических кривых гидрирования бинарных смесей циклопентадиена с гептином-1 (фиг. 5, *в*) и стиролом (фиг. 5, *б*) в циклогексане нельзя судить о последовательности присоединения водорода к от-

дельным компонентам смеси. Поэтому были проведены опыты, в которых в момент, соответствующий расходу водорода в количестве, необходимом для гидрирования взятой навески циклопентадиена до циклопентена, отбирались пробы и в них определялось наличие циклопентадиена реакцией



Фиг. 5. Гидрирование бинарных смесей циклопентадиена: *а* — с пипериленом, *б* — с стиролом, *в* — с гептином-1

с гидрохиноном. Предварительно специальными опытами было установлено, что непредельные углеводороды, гидрирование которых нами исследовалось, не мешают определению циклопентадиена примененным методом. Оказалось, что во всех трех бинарных смесях в указанный момент гидрирования в циклогексане циклопентадиен еще имелся в растворе; в смеси



Фиг. 6. Гидрирование с добавлением циклопентадиена: *а* — пиперилена, *б* — стирола, *в* — гептина

со стиролом он был обнаружен после расхода 114,6% водорода, а в смесях с пипериленом и гептином-1 — после расхода соответственно 134,2 и 135% водорода (считая на требуемый для гидрирования циклопентадиена до циклопентена). Полученные данные показывают, что в бинарных смесях одновременно с циклопентадиеном гидрируются также стирол, пиперилен или гептин-1.

На фиг. 6 изображены результаты опытов, в которых циклопентадиен (0,00095 *г-мол*) прибавлялся в утку после 5—10 *мин* от начала гидрирования второго компонента — стирола, пиперилена, гептина-1. При постановке этих опытов мы исходили из предположения, что если содержащийся в бинарной смеси непредельный углеводород в циклогексане гидрируется одновременно с циклопентадиеном, то расход водорода, считая от момента прибавления циклопентадиена до точки перегиба, должен быть заметно большим, чем это требуется при избирательном гидрировании одного циклопентадиена (до циклопентена).

Из фиг. 6 и табл. 2 видно, что расход водорода от момента внесения циклопентадиена до точки перегиба в случае стирола и пиперилена действительно заметно превышает объем водорода, необходимый для гидриро-

вания циклопентадиена до циклопентена. В опыте с гептином-1 циклопентадиен был добавлен после расхода приблизительно 50% водорода, необходимого для его превращения в гептен-1. В этом случае расход водорода от момента внесения циклопентадиена до точки перегиба почти точно соответствовал необходимому для гидрирования циклопентадиена до циклопентена. Таким образом, в бинарных смесях с пипериленом, гептином-1 и стиролом циклопентадиен в среде циклогексана на скелетном никелевом катализаторе гидрируется неизбирательно.

ВЫВОДЫ

1. Исследовалось гидрирование циклопентадиена в бинарных смесях с другими непредельными углеводородами на скелетном никелевом катализаторе.

2. Установлено, что в спиртовой среде все исследованные непредельные углеводороды с значительно большей скоростью присоединяют водород, чем в циклогексане. Особенно медленно гидрируются в углеводородной среде циклогексен, циклопентен, октен-1 и толан.

3. Найдено, что в смесях с циклопентеном, циклогексеном, октеном-1 и толаном как в спиртовой среде, так и в циклогексане вначале гидрируется циклопентадиен (до циклопентена) и лишь затем начинает присоединяться водород ко второму компоненту бинарной смеси. Эта селективность гидрирования может быть объяснена адсорбционным вытеснением непредельных углеводородов циклопентадиеном с поверхности катализатора.

4. В бинарных смесях с пипериленом, гептином-1 и стиролом циклопентадиен гидрируется неизбирательно, т. е. циклопентадиен сам претерпевает частичное адсорбционное вытеснение.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
10.V.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Х. Фрейдлин и Б. Д. Полковников, Изв. АН СССР, ОХН, 1956 1171
2. G. E. Limido, J. Grawitz, Bull. Soc. Chim., № 1, 42 (1954).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

Ю. В. МОРАЧЕВСКИЙ и Е. Н. ЕГОРОВА

К МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФТОРА В СИЛИКАТАХ

Методике определения содержания фтора посвящена обширная литература. Остановимся коротко на характеристике основных путей, которыми решается в настоящее время задача определения фтора в силикатах.

Сплавление навески с содой или другими щелочными плавнями является широко распространенным, а для силикатов, не разлагаемых кислотами, даже единственным методом вскрытия навески, независимо от выбранного хода анализа и методики конечного определения фтора. Сплав выщелачивается водой, причем фтор переходит в раствор в виде фторида натрия. Дальнейшая подготовка раствора зависит от выбора метода конечного определения фтора. Самый старый метод, разработанный еще Берцелиусом — Розе [1, 2] и долгое время бывший единственным для определения фтора в силикатах, предусматривает цикл операций, имеющих целью полное удаление кремневой кислоты и алюминия из щелочных и нейтральных растворов; фтор выделяется и взвешивается в форме фторида кальция.

Метод широко известен и описан в ряде руководств [3—6]. Отметим, что метод сложен, выполнение определения длительно и по свидетельству ряда исследователей [7—11], а также по нашим наблюдениям дает несколько преуменьшенные результаты; при малом содержании фтора результаты мало надежны.

Другой весовой метод конечного определения фтора — осаждение его в форме фторхлористого свинца — предложен Штарком [12]. Условия выделения осадка изучались и уточнялись многими исследователями [10, 13—16]. Установлено, что фторхлористый свинец является соединением определенного состава [17, 18]. Определение содержания фтора может быть произведено также и косвенным объемным методом — титрованием хлора, входящего в состав осадка [10].

Гоффман и Лендель [9] предложили применять этот метод для определения фтора в силикатах. Авторами исследовалось влияние кремневой кислоты, алюминия, бора, щелочных и аммониевых солей и других соединений на полноту осаждения фторхлористого свинца. При одновременном определении кремнезема и фтора рекомендуется полное выделение кремневой кислоты и алюминия осаждением их солью цинка и аммиачной окисью его. Однако при определении только одного фтора (без одновременного определения кремнезема) авторы ограничиваются выделением мешающих определению фтора компонентов обработкой содового раствора солью цинка. Такая подготовка не обеспечивает полного удаления кремневой кислоты и алюминия. Некоторые варианты методики подготовки раствора к осаждению фторхлористого свинца вообще не предусматривают выделения кремневой кислоты и алюминия [10, 19]. Эти варианты значительно упрощают методику определения фтора в силикатах; представлялось существенным выяснить, в какой мере такое упрощение влияет на точность определения.

Определение фтора выделением в форме PbFCl применимо лишь при относительно высоком содержании фтора в анализируемом материале. Для определения небольших содержаний фтора предложен ряд вариантов косвенного колориметрического его определения. Как бы ни производилось колориметрическое определение фтора в силикате, оно требует выполнения ряда подготовительных операций, начинающихся прежде всего со сплавления навески силиката с содой и водной вытяжки из сплава. Далее рекомендуется отделение мешающих определению компонентов. Для отделения основной массы кремневой кислоты и алюминия может быть применена обработка содовой вытяжки карбонатом аммония, предложенная еще Берцелиусом. Применительно к подготовке навески к колориметрическому определению фтора в силикатах такая методика описана Бабко и Пилипенко [20]. Один из методов колориметрического определения фтора основан на изменении красной окраски цирконализаринового лака в присутствии фтора. Каких-либо указаний относительно влияния оставшейся в растворе кремневой кислоты на результаты колориметрического определения фтора при помощи цирконализаринового лака в литературе не имеется.

Ряд преимуществ колориметрического метода определения фтора при небольших его содержаниях заставил нас более подробно исследовать условия применения этого метода к силикатам.

Особую группу методов вскрытия навески представляет отгонка фтора в форме летучих соединений — четырехфтористого кремния [21] и кремнефтористоводородной кислоты [22]. Первоначально методы отгонки были предложены для определения фтора во фторидах. Метод отгонки ограниченно применим к анализу силикатов, так как большинство как искусственно полученных, так и природных силикатов не разлагается кислотами или разлагается ими не полностью. Для не разлагаемых кислотами силикатов требуется предварительное вскрытие навески путем сплавления ее со щелочными плавнями. В обоих случаях неизбежно выделение коллоидной кремневой кислоты при подкислении раствора. Между тем исследование отгонки фтора в форме кремнефтористоводородной кислоты показало, что наличие геля кремневой кислоты и алюминия понижает полноту отгонки фтора [23—25].

За последние годы был предложен ряд методик определения фтора в силикатах, включающих операции вскрытия навески силиката путем сплавления и отделения основной массы кремневой кислоты и алюминия перед отгонкой фтора. Это достигается или сплавлением навески силиката с окисью цинка и содой и выщелачиванием сплава водой [25, 26] или сплавлением навески с перекисью натрия, растворением сплава в воде и выделением основной массы кремневой кислоты и алюминия цинковой солью [27]. Выделенные осадки, по мнению авторов, содержат ничтожные количества фтора [25] или вовсе не содержат его [26, 27].

Отгонка фтора позволяет воспользоваться различными методами конечного определения его в дистиллате; особенно распространено титрование фтора раствором нитрата тория, предложенное Виллардом и Винтером [28]; индикатором служит цирконализариновый лак; титрование ведется в водно-спиртовом растворе. Армстронгом [29] было показано, что при титровании нитратом тория присутствие циркония не обязательно, так как конечная точка может быть установлена и по образованию торийализаринового лака. Метод исследовался рядом авторов; особенное внимание было уделено вопросу pH среды, в которой производится титрование [30—34].

В настоящей работе излагаются результаты опытов, ставивших своей целью уточнение условий колориметрического определения малых содержаний фтора в силикатах при помощи цирконализаринового лака и больших количеств фтора — методом осаждения его в форме фторхлористого свинца.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Колориметрическое определение фтора в силикатах при помощи цирконализаринового лака

Для выполнения определения [20] навеска сплавляется с четырехкратным количеством карбоната калия — натрия и сплав выщелачивается водой. Раствор после прибавления 2—4 *г* твердого карбоната аммония нагревается, а затем выпаривается на водяной бане до полного разложения карбоната аммония. В осадке при этом оказывается основная масса кремневой кислоты и гидрата окиси алюминия. Осадок отфильтровывается и промывается водой. В аликвотной части подкисленного фильтрата производится колориметрическое определение фтора при помощи цирконализаринового лака.

При прибавлении карбоната аммония pH содового раствора понижается до 9—9,3. В этих условиях протекает с заметной скоростью процесс полимеризации кремневой кислоты. При нагревании скорость полимеризации увеличивается, и в итоге выделяется гель кремневой кислоты. При дальнейшем нагревании до полного разложения карбоната аммония pH раствора несколько увеличивается, причем происходит частичное растворение геля, и поэтому количество оставшейся в растворе кремневой кислоты может оказаться значительным. Наши опыты показали, что при навеске 0,38 *г* SiO_2 после выделения кремневой кислоты описанным методом количество оставшейся в растворе кремневой кислоты обычно составляет 20—30 *мг* (в пересчете на SiO_2).

Скорость изменения окраски цирконализаринового лака в присутствии фтора возрастает с увеличением концентрации кислоты в растворе. Было установлено, что в 2 *N* растворе соляной кислоты развитие максимальной окраски достигается в течение 1 *ч*. Колориметрическое определение производилось в 50 *мл* растворе методом стандартных серий. Для малых содержаний фтора — 50 *μг* — применялась шкала эталонов с меньшим содержанием цирконализаринового лака (5 *мл*) *, для содержания фтора более 50 *μг* сравнение производилось со шкалой с большим содержанием цирконализаринового лака (10 *мл*). Разница в содержании фтора между соседними эталонами первой серии была равна 5 *μг*, второй серии — 25 *μг* фтора.

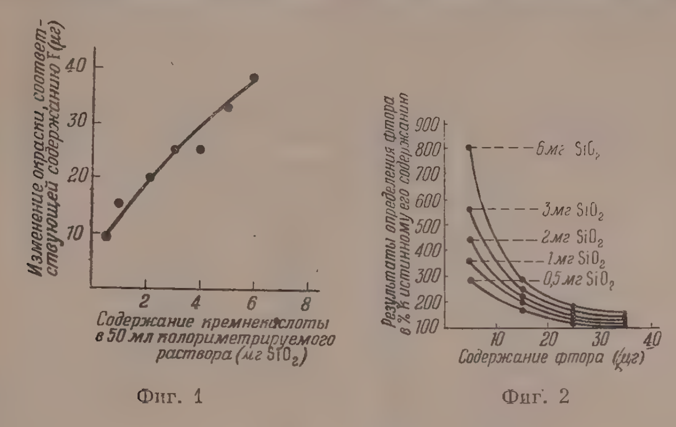
Специальные опыты ставили своей задачей выявить влияние присутствия кремневой кислоты в растворе на результаты колориметрического определения в нем фтора. При этом учитывалось, что содержание кремневой кислоты могло достигнуть 20—30 *мг*, как было показано нами ранее. В мерные колбы (50 *мл*) отмеривалось по 10 *мл* содового раствора, содержавшего 0,6 *г* соды, и прибавлялось заданное количество стандартного раствора кремневой кислоты. Раствор нейтрализовался разбавленной соляной кислотой (1 : 10), прибавлялось 8 *мл* концентрированной соляной кислоты (пл. 1, 18) и 5 *мл* раствора цирконализаринового лака. Объем раствора доводился дестиллированной водой до метки колбы, хорошо перемешивался и оставлялся на 1 *ч*. Изменение окраски, вызванное присутствием кремневой кислоты, сравнивалось с серией эталонных растворов, содержащих фтор при той же концентрации всех реагентов. Опыты показали, что кремневая кислота, так же как и фтор, разрушает цирконализариновый лак, вероятно, вследствие образования циркониевых силикатов (фиг. 1). Изменение окраски цирконализаринового лака в присутствии кремневой кислоты может обусловить при неполном выделении последней

---

* Приготовление раствора цирконализаринового лака: 0,87 *г* нитрата циркония растворяют в 100 *мл* воды и 0,17 *г* ализаринсульфоната натрия — в 100 *мл* воды. Раствор нитрата циркония медленно прибавляют при взбалтывании к раствору ализаринсульфоната и оставляют раствор на ночь. Для колориметрического определения раствор разбавляют водой в 10 раз.

преувеличенные результаты для фтора; заключение о наличии фтора может быть сделано на основе данных колориметрического определения.

Опыты определения фтора в растворах, содержавших помимо фтор-иона также кремневую кислоту, дали результаты, представленные на фиг. 2. При содержании в колориметрируемом растворе 5 μ г фтора изменение окраски цирконализаринового лака почти равно суммарному эффекту фто-



Фиг. 1

Фиг. 2

ра и кремневой кислоты; с увеличением содержания фтора наблюдаемое изменение окраски меньше суммарного эффекта, но все же количество найденного фтора (при абсолютном содержании до 50 μг) значительно выше истинного. Поэтому необходимо наряду с определением фтора производить колориметрическое определение кремневой кислоты в аликвотной порции раствора и вводить найденное количество кремневой кислоты в эталонные растворы при колориметрировании фтора.

Определение фтора в силикатах требует, как уже указывалось, сплавления навески с содой и ряда операций для удаления кремневой кислоты и алюминия. Многими исследователями [7—10] установлено, что для полного перехода фтора в водную вытяжку содового сплава нужно, чтобы содержание кремнезема в сплавляемом материале было достаточно велико; при анализе бедных кремнеземом материалов рекомендуется добавлять при сплавлении кремнезем. Однако зависимость полноты выщелачивания фтора от содержания кремнезема и окиси алюминия — основных компонентов силиката.— не вполне выяснена.

В цикле операций отделения кремневой кислоты и алюминия возможны потери фтора. Этот вопрос также недостаточно ясен. Обоим этим вопросам нами были посвящены специальные опыты, результаты которых излагаются ниже.

Первой серией опытов устанавливалось распределение фтора между раствором и нерастворимым остатком при выщелачивании водой сплава Na_2CO_3 — CaF_2 в зависимости от количества соды. Для этого 200 *мг* фторида кальция сплавлялись с содой, сплав выщелачивался горячей водой, нерастворимый остаток отфильтровывался, промывался 0,5%-ным раствором соды и объем фильтрата доводился дестиллированной водой до 250 *мл*. Определение фтора производилось колориметрически в аликвотной части раствора.

Второй серией опытов устанавливалось распределение фтора между раствором и нерастворимым остатком при выщелачивании сплава Na_2CO_3 — CaF_2 — SiO_2 в зависимости от количества взятого SiO_2. Особыми опытами устанавливалось распределение фтора между раствором и нерастворимым остатком при выщелачивании сплава Na_2CO_3 — CaF_2 — SiO_2 — Al_2O_3. Нерастворимый остаток в этих опытах дополнительно обрабатывался при

кипячении 50 *мл* 2%-ного раствора соды. В тех случаях, когда синтетическая смесь заключала кремнезем, перед определением фтора производилось колориметрическое определение кремневой кислоты и в эталонные растворы фторида вводилось найденное количество ее. Колориметрическое определение фтора при большом содержании его не является достаточно точным, но все же полученные данные дают отчетливую картину распределения фтора между раствором и осадком в зависимости от состава анализируемого материала. Результаты опытов приводятся в табл. 1.

Таблица 1

Опыты	Взято				Найдено F в *мг*		Весовые отношения		
	Na_2CO_3 в *г*	SiO_2 в *мг*	Al_2O_3 в *мг*	F, *мг* (в форме CaF_2)	в растворе	в нераств. остатке	$Na_2CO_3 : CaF_2$	$SiO_2 : Al_2O_3$	$SiO_2 : CaF_2$
1	1	—	—	97,4	58,2	39,5	5 : 1	—	—
2	4	—	—	97,4	82,7	16,5	20 : 1	—	—
3	6	—	—	97,4	88,8	9,2	30 : 1	—	—
4	4	—	—	97,4	94,1*	—	20 : 1	—	—
5	4	—	—	97,4	96,9**	—	20 : 1	—	—
6	4	100	—	97,4	98,0	—	—	—	1 : 2
7	4	50	—	97,4	98,0	—	—	—	1 : 4
8	4	30	—	97,4	98,0	—	—	—	1 : 6,7
9	4	10	—	97,4	93,8	—	—	—	1 : 20
10	4	10	—	97,4	98,0*	—	—	—	1 : 20
11	4	50	100	97,4	87,5	—	—	1 : 2	1 : 4
12	4	100	100	97,4	98,0	—	—	1 : 1	1 : 2
13	5	150	350	97,4	75,0	—	—	1 : 2,3	1 : 1,3
14	6	350	350	97,4	96,9	—	—	1 : 1	1 : 0,6
15	4	—	350	97,4	62,5	—	—	—	—

При сплавлении фторида кальция с содой и выщелачивании сплава водой устанавливается равновесие: $CaF_2 + Na_2CO_3 \rightleftarrows CaCO_3 + 2NaF$. Как показали опыты (1—3), даже сплавление с большим избытком соды (30 : 1) не приводит к полному переходу фтора в раствор при выщелачивании сплава. Повышение полноты извлечения фтора может быть достигнуто повторными обработками нерастворимого остатка раствором соды (опыты 4 и 5). Известно, что введением кремнезема при сплавлении достигается полный переход фтора в раствор при выщелачивании сплава; обычно рекомендуется 2,5—3-кратный избыток кремнезема по отношению к весу фторида кальция. Наши данные показывают, что количество кремнезема может быть значительно меньшим: при дополнительной обработке нерастворимого осадка содовым раствором уже весовое отношение $SiO_2 : CaF_2$, равное 1 : 20, обеспечивает полный переход фтора в раствор. В присутствии глинозема даже большой избыток кремнезема и дополнительная обработка нерастворимого остатка становятся недостаточными для полного перехода фтора в раствор (опыты 11, 13). Как показывают наши данные, количество кремнезема, обеспечивающее полный переход фтора в раствор при сплавлении навески, содержащей глинозем, определяется весовым отношением $SiO_2 : Al_2O_3$. Практически полный переход фтора в раствор достигается в тех случаях, когда содержание кремнезема равно

* Сплав выщелачивался водой, нерастворимый остаток в течение 10 *мин* обрабатывался при кипячении 50 *мл* 2%-ного раствора соды. В объединенных фильтратах определялся фтор.

** Нерастворимый остаток дважды обрабатывался 2%-ным раствором соды в тех же условиях.

или превышает содержание глинозема; нерастворимый остаток от водной вытяжки должен быть обработан раствором соды (опыты 12, 14).

Специальными опытами изучено поведение фтора в процессе выделения кремневой кислоты и алюминия карбонатом аммония при различных весовых отношениях $SiO_2 : Al_2O_3$ в анализируемом материале. Полученные данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Опыты	Взято в *мг*			Весовые отношения $SiO_2 : Al_2O_3$	Найдено F в *мг*
	F в форме CaF_2	SiO_2	Al_2O_3		
1	9,74	450	50	9 : 1	9,75
2	9,0	450	50	9 : 1	9,0
3	0,5	490	245	2 : 1	0,5
4	2,0	490	245	2 : 1	2,0
5	9,0	350	150	2 : 1	9,3
6	9,74	350	150	2 : 1	9,75
7	0,5	210	210	1 : 1	0,56
8	1,0	210	210	1 : 1	0,95
9	2,0	210	210	1 : 1	2,0
10	9,0	250	250	1 : 1	8,8
11	0,5	122	262	1 : 2	0,45
12	2,0	122	262	1 : 2	1,75
13	9,0	150	340	1 : 2	8,12
14	9,0	150	350	1 : 2	8,50
15	9,0	50	290	1 : 5,8	8,13
16	9,0	50	450	1 : 9	6,9
17	9,0	30	470	1 : 16	6,9
18	9,0	—	500	—	6,9

Как видно из этих данных, отделяемые осадки практически не содержат фтора, если содержание кремнезема в анализируемом материале превышает содержание окиси алюминия. При обратном соотношении часть фтора удерживается осадком; результаты тем хуже, чем выше содержание алюминия. Поскольку в большинстве природных силикатных минералов и пород содержание кремнезема выше содержания глинозема, то добавление кремнезема при сплавлении излишне. Вместе с тем высокое содержание кремневой кислоты в растворе осложняет колориметрическое определение фтора.

Предлагаемый нами вариант методики определения фтора с предварительным колориметрическим определением кремневой кислоты дает возможность не только более точно определить содержание фтора, но одновременно определить и содержание кремнезема. Для этого следует обычными методами определить содержание кремнезема в выделенных осадках и прибавить к найденной величине содержание кремневой кислоты в растворе, установленное колориметрическим методом.

Определение фтора методом осаждения его в форме фторхлористого свинца

При выделении PbFCl раствор не должен содержать алюминия. Относительно влияния кремневой кислоты на осаждение фторхлористого свинца в литературе нет прямых указаний: упоминается только, что небольшие количества ее при объемном окончании не влияют, но при содержании, большем чем 50 *мг* SiO_2, затруднено фильтрование осадка.

Опыты на синтетических растворах дали возможность сделать следующие выводы: 1) присутствие кремневой кислоты замедляет выделение осадка фторхлористого свинца; при содержании кремневой кислоты, боль-

шем чем 50 *мг* SiO_2, полнота выделения не достигается даже после 15 *ч* выстаивания осадка; 2) присутствие алюминия в количестве 3—4 *мг* (в пересчете на Al_2O_3) приводит к недоосаждению приблизительно 1 *мг* фтора.

Таким образом опыты показали, что раствор, подготовленный к осаждению фторхлористого свинца, должен быть освобожден от алюминия, тогда как кремневая кислота может присутствовать в количестве, не превышающем 50 *мг* SiO_2. Полное удаление алюминия и кремневой кислоты по методу Берцелиуса достигается двукратным выделением их из раствора, получаемого выщелачиванием содового сплава. Первое выделение основной массы кремневой кислоты и гидроокиси алюминия производится карбонатом аммония из содового раствора, а второе — аммиачной окисью цинка. При большом содержании фтора рекомендуется дополнительное извлечение его из всех выделенных осадков.

С целью сокращения операции подготовки раствора нами были проведены опыты выделения алюминия и основной массы кремневой кислоты карбонатом аммония из нейтрализованной азотной кислотой по метилоранжу содовой вытяжки сплава. Фильтрат исследовался на полноту выделения алюминия; во всех опытах в нем был обнаружен алюминий в количествах от 6 до 8 *мг*. Следует отметить, что при подготовке раствора так, как рекомендуется Берцелиусом, а также Гофманом и Ленделем, также не достигается полного выделения алюминия. Так, при анализе смеси алюмосиликатов с фторидом кальция при высоком содержании последнего в растворе остается 3—4 *мг* алюминия (в пересчете на Al_2O_3).

Отдельными опытами было исследовано распределение фтора при высоком его содержании между раствором и осадком, выделенным вышеописанным упрощенным методом. В растворе фтор определялся осаждением фторхлористого свинца; аликвотная порция раствора для этого определения выбиралась с таким расчетом, чтобы содержание алюминия в ней не превышало 3 *мг* (в пересчете на Al_2O_3). Как указывалось выше, такое

Таблица 3

Опыты	Взято в *мг*			Найдено в *мг*			Ошибка определения в *мг*
	SiO_2	Al_2O_3	F (в форме CaF_2)	в растворе (объемн. опред.)	в осадках (колориметр. опред.)	всего	
1	250	250	97,4	20,9	—	—	—
2	650	350	97,4	76,5	—	—	—
3	350	150	97,4	90,7	6,1	96,8	—0,6
				91,2	6,1	97,3	—0,1
4	437	190	97,4	88,6	7,35	95,95	1,45
				89,8	6,1	95,90	—1,5
5	437	190	24,35	20,0	3,7	23,7	—0,65
				20,8	3,06	23,86	—0,5
6	750	250	97,4	89,0	7,35	96,35	—1,05
				89,0	7,35	96,35	
7	570	190	97,4	88,6	7,35	95,95	—1,45
				86,0	9,2	95,2	—2,2
8	570	190	48,7	37,6	8,7	46,3	—2,4
				39,07	7,35	46,42	—2,28
9	500	160	97,4	89,4	7,35	96,75	—0,65
				88,2	8,2	96,4	—1,0
10	1150	350	97,4	89,4	7,5	96,9	—0,5
				89,4	7,5	96,9	—0,5

содержание алюминия влечет небольшое недоосаждение фтора, но при высоком общем его содержании эта ошибка относительно невелика. В соединенных осадках фтор определялся колориметрическим методом. Результаты этих опытов сведены в табл. 3.

Как видно из данных табл. 3, при предлагаемом нами ускоренном варианте подготовки раствора отделяемые осадки захватывают больше фтора, чем это наблюдается в обычно рекомендуемых условиях. При этом увлечение фтора осадками падает по мере увеличения весового отношения $SiO_2 : Al_2O_3$. Когда это отношение становится большим, чем 2 : 1, количество увлеченного осадком фтора стабилизируется и с дальнейшим увеличением содержания SiO_2 существенно не изменяется.

Содержание фтора в осадках лежит в пределах, допускающих колориметрическое его определение. Общее содержание фтора, устанавливаемое путем объемного (PbFCl) определения его в растворе и колориметрического — в осадках, дает результаты, которые могут быть признаны удовлетворительными при высоком содержании фтора. Результаты несколько преуменьшены, что легко объясняется небольшим недоосаждением фторхлористого свинца вследствие неполного отделения алюминия. Мы считаем возможным рекомендовать предлагаемый упрощенный вариант методики, значительно сокращающий время выполнения анализа, для массовых анализов, богатых фторидами силикатных материалов.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при колориметрическом определении фтора цирконализариновым методом кремневая кислота мешает определению, связывая цирконий и уменьшая красную составляющую окраски. Для исключения ошибки предлагается производить колориметрическое определение кремневой кислоты в аликвотной порции раствора и вводить найденное ее количество в эталонные растворы фторида.

2. Изучены условия перехода фтора в раствор при сплавлении навески с содой и выщелачивании сплава водой. Показано, что при отсутствии кремнезема и глинозема в анализируемом материале (например CaF_2) полное извлечение фтора достигается при очень небольшой добавке кремнезема, во много раз меньшей, чем обычно рекомендуется. При наличии алюминия в анализируемом материале полный переход фтора в раствор достигается лишь в тех случаях, когда содержание кремнезема превышает содержание глинозема.

3. Исследованы условия выделения фтора в форме фторхлористого свинца. Показано, что присутствие в растворе кремневой кислоты замедляет выделение осадка, а при высоком содержании обусловливает неполноту выделения фтора.

4. Предложен вариант методики определения высоких содержаний фтора в силикатных материалах, предусматривающий упрощенную подготовку раствора и комбинированное определение фтора объемным методом — в растворе и колориметрическим — в отделяемых осадках.

Институт химии силикатов
Академии наук СССР

Поступило
26.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Berzelius, Schweiggers J. Chem. Phys. **16**, 426 (1816).
2. H. Rose, Ann. **72**, 343 (1849); Pogg. Ann. **79**, 112 (1850).
3. В. Гиллебранд и Г. Лендель, Практическое руководство по неорганическому анализу, ОНТИ, М., 1937.
4. Анализ минерального сырья, под редакцией Б. Г. Карпова, Ю. Н. Книпович и Ю. В. Морачевского, Химиздат, М.— Л., 1936.
5. А. И. Пономарев, Методы химического анализа минералов и горных пород, Изд. АН СССР, М., 1951.
6. A. W. Groves, Silicate analysis, London, 1951.
7. W. Adolph, J. Am. Chem. Soc. **37**, 2500 (1915).
8. W. Hillebrand, Bull. Geol. Survey, **700**, 222 (1919).
9. J. Hoffmann, G. Lundell, Bur Stand. J. Research **3**, 581 (1929).
10. F. Hawley, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. **18**, 6, 573 (1926).

11. F. Treadwell, A. Koch, Z. anal. Chem. 42, 469 (1904).
12. G. Starck, Z. anogr. Chem. 70, 173 (1911).
13. J. Fischer, H. Peisker, Z. anal. Chem. 95, 225 (1933).
14. P. Winkler, Bull. Soc. chim. Belg. 47, 1 (1938).
15. W. Rüdorff, G. Rüddorff, Z. anorg. Chem. 253, 283 (1947).
16. S. Kufman, Anal. Chem. 21, 582 (1949).
17. C. Sandonnini, Atti R. Accad. Lincei 20, 172 (1911).
18. R. Kimball, Lewis E. Tufts, Anal. Chem. 19, 3, 151 (1947).
19. F. Specht, Z. anorg. Chem. 231, 181 (1937).
20. А. К. Бабко и А. Т. Пилипенко, Колориметрический анализ, Госхимиздат, М.— Л., 1951.
21. F. Wöhler, Pogg. Ann. 48, 87 (1839).
22. И. В. Тананаев, ЖПХ 5, 834 (1932).
23. F. Richter, Z. anal. Chem. 124, 192 (1942).
24. P. Clifford, J. Assoc. Off. Agr. Chem. 24, 350 (1941).
25. F. Grimaldi, B. Ingram, F. Cuttita, Anal. Chem. 27, 6, 918 (1955).
26. H. Shell K. Craig, Anal. Chem. 26, 6, 996 (1954).
27. Chia-Chen-Chu, J. Schafer, Anal. Chem. 27, 9, 429 (1955).
28. H. Willard, O. Winter, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 5, 7 (1933).
29. W. Armstrong, J. Am. Chem. Soc. 55, 1741 (1933).
30. D. Reynolds, W. Hill, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 11, 21 (1939).
31. W. Hoskins, C. Ferris, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 8, 6 (1936).
32. J. Hammond, W. MacIntyre, T. Assoc. Off. Agr. Chem. 23, 398 (1940).
33. K. Rowley, H. Churchill, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 9, 551 (1937).
34. J. Rickson, Analyst, 75, 84, 887 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 11

М. И. БАТУЕВ

К ВОПРОСУ О ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВАХ РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ СОЕДИНЕНИЙ С КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППОЙ

1. Бутлеров, как и Марковников, представлял себе молекулу в виде реально существующей динамической пространственной системы атомов, находящихся в ней в постоянном движении, связанных силами сродства. По представлениям Бутлерова и Марковникова, в молекуле «мы имеем всегда перед собой состояние известного подвижного равновесия» [1], устанавливающееся в ней в результате «всей совокупности влияний как химических, так и физических» [2] в их принципиальной необособленности. Но для своего времени Бутлеров и Марковников видели неподготовленность физики для совместного с химией участия в разработке единой физико-химической теории строения молекулы и ее реакционной способности, они считали это задачей «будущей динамической теории химии» [3]. Про химическую же теорию своего времени они писали, что при создании и развитии ее «мы можем пока рассуждать лишь о влияниях химических, как нам ближе известных» [4]. Идя при создании и развитии своей теории на такое вынужденное временное обособление химического ее аспекта от физического, Бутлеров сознательно стремился это отразить даже в терминах [5]: он говорил о теории химического строения, имеющей целью установление «распределения химической связи между атомами» [6], определение «порядка химической связи, существующего между атомами в частице» [7] и отражение его для данной молекулы в данных условиях в одной структурной формуле [8] и т. д.

К настоящему времени физика располагает уже большими достижениями в познании строения индивидуальной молекулы как динамической пространственной системы взаимодействующих атомов, находящейся в данных условиях в состоянии определенного подвижного равновесия. Однако начавшаяся (особенно с 20—30-х годов) разработка физико-химической теорий строения молекулы и ее реакционной способности в различных наметившихся направлениях с различной степенью их теоретической и экспериментальной обоснованности далека еще от общепризнанного завершения в своих основах. Это последнее обстоятельство среди прочих причин обусловлено также и имеющимися еще в настоящее время существенными экспериментальными трудностями в детальном познании индивидуальной молекулы во всей специфике физического состояния ее отдельных связей.

Действительно, экспериментальные определения таких важнейших для теории величин, как дипольный момент (степень, полярности), поляризуемость (смещаемость электронной оболочки) и другие, относятся к молекуле в целом, но не к отдельным ее связям. Такие важнейшие величины, как энергия связей, межатомные расстояния, особенно для связей, включающих атом водорода, определяются для целей этой теории недостаточно точно и большей частью в отвлечении от специфики этих связей в индивидуальных молекулах и в таком виде затем приписываются связям того

же вида (например С — Н) в молекулах, существенно различных по составу и строению и т. д.

Этот существенный пробел в отношении познания индивидуальной молекулы порождает необходимость при построении теории прибегать к гипотетическим предположениям и вычислениям о степени полярности отдельных связей в данной индивидуальной молекуле, о характере и степени их поляризуемости в виде различного рода «механизмов» смещения электронов, прибегать к предположениям об изменении электронной плотности связей *, об энергиях связей, их межатомных расстояниях и т. д., причем предположения эти часто оказываются произвольными, экспериментально не подтвержденными.

Естественно встает большой важности вопрос — из арсенала экспериментально определяемых физических параметров молекулы отобрать те, которые все же в достаточной мере точно и непосредственно характеризовали бы специфику физического состояния отдельных связей в индивидуальной молекуле, как динамической самоуравновешенной пространственной ядерно-электронной системе, так как именно такого рода экспериментальные данные совершенно необходимы в настоящее время для дальнейшего развития теории строения и понимания сущности реакционной способности индивидуальных веществ.

Выявим сначала на каком-либо ярком примере путем сопоставления соответствующих физических и химических данных, относящихся к определенной связи, обусловленность химической природы этой связи соответствующим физическим ее состоянием, выраженным через экспериментально определенные параметры.

2. Одним из наиболее ярких примеров проявления физического и соответствующего химического взаимного влияния атомов в молекуле является резкое различие в химической и физической природе атома водорода в зависимости от включения его в одном случае в гидроксил такой, например, сильной кислоты, как щавелевая, в другом — в ион OH^-. В первом случае межатомное расстояние (r) в связи О — Н сильно увеличено, причем протон атома водорода почти высвобожден из динамической орбитно-электронной системы гидроксила, т. е. атом водорода почти протонизирован. Мы будем говорить в этом смысле и о протонизации связи О — Н как частном случае резко выраженной полярности связи с включенным в нее водородным атомом. Электронная плотность такой связи резко понижена **. Инициирование тех или иных реакций с участием гидроксильной группы исходит в рассматриваемом случае, главным образом, от этого протонизованного или почти протонизованного водородного атома,— $(R\dot{x}\ddot{O}\dot{x})^- | H^+$. Вместе с тем энергия связи E и колебательная частота ν такого гидроксила сильно понижены. Во втором случае, напротив, межатомное расстояние r связи сильно сокращено, протон атома водорода как бы глубоко втянут внутрь динамической электронной системы гидроксильного иона $(\dot{x}\ddot{O}H\dot{x})^-$, электронные орбиты сильно перекрывают друг друга. В этом смысле мы будем говорить об электронизации связи О — Н; последняя в данном случае обладает большей электронной плотностью. Инициирование тех или иных реакций с гидроксильной группой в этом случае исходит, главным образом, от электронов внешней электронной оболочки гидро-

---

* Электронная плотность в молекуле может быть распределена весьма неравномерно; например при укороченной (под влиянием соседних атомов и других факторов строения) связи С—Н связующие электроны внешней электронной оболочки этих атомов, находящиеся в постоянном орбитном движении, осуществляют последнее в меньшем объеме и эффективная их плотность в нем больше, чем при удлиненной связи С—Н и т. д.

** См. об этом понятии предыдущее примечание.

ксильного иона. Вместе с тем энергия связи E и колебательная частота такого гидроксила сильно повышены.

Понятие протонизации связи, как нетрудно видеть, является одним из предельных случаев ее электронизации, когда последняя крайне понижена у связей типа X — H, где X = O,F и др.

Диапазон изменений названных трех физических параметров гидроксильной группы весьма значителен, особенно у ν и E (табл. 1) [9].

Таблица 1

Колебательные частоты ν, энергии связей E, межатомные расстояния r гидроксильных групп различных соединений

Соединения	ν в $см^{-1}$	E в ккал/мол	r в Å
Щавелевая кислота (β-форма; крист.)	2500	51	1,147
Радикал·OH	3480	100	0,971
Метиловый спирт (газ)	3683	112	0,960
Ион OH^-	4200	145	0,906

Как видим, определенное изменение химической природы связи O — H от резко кислотного ее характера RO^-H^+ к резко ионному — типа OH^- находится в строгом соответствии с определенным изменением физического ее состояния, характеризуемого тремя отобранными физическими параметрами; направления их изменений строго соотнесены. Эта соотнесенность направлений изменений ν, E, r для связей с характеристическими частотами (O — H, C — H и т. д.) подтверждается без исключений обширным экспериментальным материалом. В связи с этим отметим, что так как диапазон изменений колебательных частот более значителен, чем остальных двух параметров, и так как экспериментально (оптически) колебательные частоты легче и точнее определяются, чем энергия связей и межатомные расстояния, то о направлении и степени изменения всех трех параметров для связей с характеристическими колебательными частотами (это последнее обстоятельство необходимо не упускать из вида) можно судить по направлению и степени изменения колебательной частоты.

Из изложенного видно, что параметры ν, E, r следует рассматривать не как сами по себе первичные физические факторы, определяющие химическую природу молекулы, ее реакционную способность. Первичными физическими факторами в этом отношении являются электронно-ядерные взаимодействия в молекуле, как находящейся в состоянии подвижного равновесия ядерно-электронной системе. Именно эти взаимодействия соответствующим образом отражаются и проявляются в отобранных нами механическом ν, энергетическом E, геометрическом r параметрах связи, благодаря чему по строго соответственному между собой изменению этих параметров в характеристических связях мы и можем судить о физическом состоянии последних — об электронно-ядерных в них взаимодействиях, об изменении в них электронной плотности * и т. д. Понятие электронизации характеристической связи, определяемое через ее параметры ν, E, r в их строгой соотнесенности, является весьма точной и далеко идущей в своей конкретности характеристикой физического состояния связи как элемента динамической самоуравновешенной ядерно-электронной системы; причем на этом пути воз-

* См. примечание на стр. 1330.

можно познание таких тонкостей в отношении физического состояния отдельных связей *, которое для других методов вообще недоступно **.

3. Выше прослежена соотнесенность физических параметров ν, E, r и химической природы связи O — H. Однако, если партнером по связи у атома водорода является не атом кислорода, а другой, то явления протонизации и электронизации могут протекать несколько иначе. Обратим внимание в связи с этим на следующее.

Вследствие слишком значительного превышения электроотрицательности (по Горди) атома кислорода (3,45) над электроотрицательностью атома водорода (2,13) ни в одном из известных соединений в нормальных условиях атом кислорода не отдает электроны атому водорода, т. е. неизвестны соединения с распределением электронов в связи O — H в пределе в виде RO^+/H^-; ввиду указанного соотношения в электроотрицательностях, атом кислорода, стягивая на себя динамическую орбитно-электронную систему гидроксильной связи, делает это, или в той или иной мере высвобождая из этой системы атом водорода в виде протона (так как последний не в состоянии вместе с электронами близко подойти к атому кислорода из-за возникающих и быстро растущих на укороченных межатомных расстояниях сил отталкивания), или в другого типа соединениях отделяется от остатка молекулы вместе с атомом водорода в виде радикала OH, иона OH^-.

В соединениях атома водорода с другими атомами диапазон изменений параметров связей X — H (где X = C, N, галоид и пр.) в сторону протонизации и электронизации атома водорода существенно иной, чем в связи O — H. Иными могут быть и крайние пределы динамического изменения орбитно-электронной системы. Так, например, в связи C — H этот диапазон значительно у́же, чем в связи O — H. До образования иона $(CH)^-$ в RCH (R — остаток молекулы) в обычных условиях дело не доходит, что обусловлено меньшим различием в электроотрицательностях атомов C (2,55) и H (2,13), сравнительно с большим их различием у атомов O (3,43) и H (2,13), а также прочной связанностью атома C с остатком молекулы тремя валентностями, а не одной, как у атома кислорода гидроксильной группы и т. д. В связях C — H, Si — H (ввиду того, что электроотрицательность атома углерода сравнительно не намного превышает таковую у атома водорода, а у атома кремния (1,8) она даже ниже, чем у атома водорода) «сползания» электронной оболочки с атома водорода под влиянием соседних сильно электроотрицательных атомов в молекуле и т. п. не происходит; она притягивается вместе с протоном, тем более что «резервы» межатомного расстояния (в отличие от связей O — H, F — H, в которых оно сильно укорочено) для этого притяжения в связях C — H, Si — H, значительны, т. е. силы отталкивания еще не препятствуют этому притяжению протона.

Ярким примером сказанного является возрастающая протонизация связи O — H и возрастающая электронизация связей C — H при переходе от уксусной к моно-, ди-, трихлоруксусной кислотам; как известно: в этом ряду кислот кислотная константа диссоциации связи O — H резко возрастает (т. е. понижается колебательная частота, энергия связи, увеличивается межатомное расстояние); связи же C — H, напротив, электронизуются, о чем можно судить по повышению их колебательных частот

* Например данные о симметричных и антисимметричных колебаниях связей C—H. Существенным в этом отношении является также вопрос о соотнесенности пределов электронизации связи с изменением физической ее природы, на чем мы подробно останавливаться в данной статье не будем.

** Например для «топографического» («географического») аспекта определения электронной плотности в рентгено-структурном анализе кристаллов методом Фурье, ограниченном по своим возможностям, из которого сравнительно мало можно извлечь для суждения о специфике отдельных характеристических связей типа X—H (где X = C, O и т. д.) и их реакционной способности в индивидуальных молекулах.

Таблица 2

Колебательные частоты уксусной, хлоруксусных кислот и других соединений ($см^{-1}$)

С — Н групп CH_3				С — Н групп CH_2			Метин С — Н	
соединения	ν			соединения	ν		соединения	ν
CH_3—COOH	2900c*	2941a**	2990a	CH_2Cl—COOH	2960c	3002a	$CHCl_2$—COOH	3018
CH_3 н. парафинов	2879c	2938a	2967a	CH_2 н. парафинов	2853c	2908a	Метин углеводородов	2870
Повышение	+21	+3	+23	Повышение	+107	+94	Повышение	+148

* с — симметричное колебание; ** а — антисимметричное колебание.

(а следовательно повышению энергии связи, сокращению межатомного расстояния), как это видно из табл. 2 [10].

4. На характеристическую связь С = О, как и на кратные связи СС и др., естественно распространяется понятие большей или меньшей их электронизации, определяемой охарактеризованным выше соотношением параметров ν, E, r: увеличение электронизации этих связей выражается (как и в связях ОН, СН и др.) в повышении их колебательных частот, энергий, в сокращении их межатомных расстояний, уменьшение электронизации — в противоположном изменении этих параметорв, как это видно из табл. 3 и 4.

Таблица 3

Параметры ν, *E*, *r* простой и кратных связей СС

Связи	Соединения	ν ($см^{-1}$) [10а]	E* в *ккал/мол* [11]	r в Å [11]
С—С	C_2H_6	992	83	1,543
С=С	C_2H_4	1621	110	1,353
С≡С	C_2H_2	1974	145	1,207

* Теплота сублимации углерода принята [11] равной 138 *ккал/мол*.

Если изменение кратности связи обусловливает резкое (скачкообразное) изменение в состоянии электронизации данной связи и к ней прилегающих (см. табл. 3 и 4), то взаимное влияние атомов в молекуле сглаживает эти резкие переходы в том смысле, что в результате его, например, двойная связь по своим параметрам может оказаться на всех промежуточных ступенях в приближении к области тройной связи; при этом соответственно меняется и химическая природа связи.

Все изложенное выше показывает, что понятие электронизации связи, определяемой через параметры ν, E, r, позволяет экспериментально следить за происходящими в характеристических связях электронно-ядерными взаимодействиями, изменениями в этих связях электронной плотности в результате того или иного взаимного влияния атомов в молекуле и строения последней и т. д., и тем самым экспериментально выявлять то физическое состояние, в котором она вступает в те или иные реакции, проявляя в них соответственно ту или иную реакционную способность; оно позволяет выявлять соответствие или несоответствие действительности тех или иных предположений о смещениях электронов в связях.

Подчеркнем два обстоятельства: 1) повышение энергии связи, обусловленное увеличением электронизации последней, означает ее упрочение «на разрыв», но в то же время оно может сопровождаться (по достижению некоторого предела электронизации) повышенной реакционной способностью атомов этой связи, т. е. химической ее неустойчивостью, непрочностью; 2) конечно, явления электронизации и протонизации связей как факторы реакционной способности нельзя рассматривать в отрыве от других факторов (химического строения вступающих в реакцию других реагентов, геометрии молекулы, условий реакций и т. д.), а только во взаимосвязи с ними.

Таблица 4

Параметры ν, *E*, *r* связи C=O различных соединений

№ по пор.	Вещество	Формула	ν ($см^{-1}$) [12]	*E* в *ккал/мол*** [13]	*r* в Å [13]
I	Окись углерода (для сравнения)	CO*	2155	211	1,128
II 1	Кетен	$H_2C{=}C{=}O$	2049	(206)	1,17
II 2	Фосген	$Cl_2C{=}O$	1808	(192)	1,18
II 3	Формальдегид . .	$H_2C{=}O$	1744	190	1,21
II 4	Ацетальдегид . .	$CH_3{-}CHO$	1720	184	1,22
II 5	Ацетон	$CH_3{-}CO{-}CH_3$	1707	(183)	—
II 6	Оксоктенол . .	$(H_3C)_3C{-}C({=}O) — C(CH_3)_2$, O…H…O (внутримолекулярная водородная связь)	1692	(182)	—
II 7	Уксусная кислота (димер)	$H_3CC(=O\ldots H{-}O)(O{-}H\ldots O=)CCH_3$	1668	(180)	1,25
III	Связь C—O в CH_3—OH (для сравнения)	$CH_3{-}OH$	1033	86,5	1,44

* Ленгмюр, Герцберг и другие авторы говорят о почти тройной связи в окиси углерода [14, 15].

** Теплота сублимации углерода принята [13] равной 190 *ккал/мол.* В скобках приведены оценки, сделанные по кривой зависимости частоты колебания от энергии связи.

5. Весьма распространенным в настоящее время является следующее гипотетическое положение об электронном смещении в карбонильной группе как физической основе проявления ее реакционной способности в карбонильных соединениях [16]: «Реакции присоединения в этой группе веществ управляются следующим электронным смещением: $C{=}O$ (смещение электронов от C к O). Это смещение однозначно определяет ориентацию присоединяющейся молекулы», например [17]:

$$\begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\overset{+\delta}{C}{=}\overset{-\delta}{O} + \overset{+}{H}\overset{-}{CN} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R_1\end{matrix}\!>\underset{\displaystyle C\equiv N}{\underset{|}{C}}{-}O{-}H \quad \text{и т.п.}$$

Такого рода смещение электронов в карбонильной группе предположительно объясняется двояко: 1) оно допускается на основании гипотезы о возможном индукционном смещении валентных электронов в связи с $C = O$ в сторону атома кислорода, ввиду его большего положительного заряда (+6) сравнительно с зарядом атома углерода (+4), т. е. на основании гипотезы о наличии у атома кислорода эффекта — *I* (18); 2) упомянутое смещение в $C = O$ объясняется также гипотезой о наличии в карбонильной группе таутомерного эффекта — *T*, заключающегося в стремлении атома кислорода, связанного двойной связью в карбонильной группе, уменьшать свою ковалентность; если это стремление атома кислорода осуществится до конца, то в карбонильной группе будет иметь место семиполярная двойная связь $\overset{+}{C} - \overset{-}{O}$[19] *.

Сами авторы рассматриваемой гипотезы говорят о неразличимости действия в карбонильной группе этих предположенных двух эффектов [21], ограничиваясь графическим изображением электронного смещения в связи

$C = O$ в виде $>C\frown O$, $>\overset{+\delta}{C}=\overset{-\delta}{O}$, $>\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$ и т.п, говоря о частичной поляризации группы $C = O$ [22] и т. п. Непосредственного физического эксперимента в подтверждение описанного гипотетического электронного смещения в карбонильной группе (по механизму — *I*, или — *T*) авторы гипотезы не приводят; они до последнего времени рассматривают этот вопрос с физической стороны в чисто гипотетическом плане.

Однако в свете всего изложенного выше непосредственная проверка этой гипотезы вполне возможна и мы к ней и обратимся.

6. По рассматриваемой гипотезе атом кислорода по отношению к атому углерода в карбонильной группе до некоторой степени играет ту же роль, какую он играет в гидроксильной группе по отношению к атому водорода, именно — он также стягивает электроны со своего партнера по связи — атома С, делает его в той или иной мере положительным. Характеристическая связь $C = O$, будучи по этой гипотезе более полярной в силу — *I* (или менее ковалетной в силу — *T*), чем об этом свидетельствует ее простая классическая формула с двумя валентными штрихами, естественно должна обладать существенно иной динамической характеристикой, выраженной в параметрах ν, E, r, чем та, которой она обладала бы, оставаясь чисто двойной связью $C = O$: именно, ее межатомное расстояние должно быть увеличено, энергия связи и колебательная частота — понижены; электронная плотность такой связи должна быть существенно уменьшена. В силу этих обстоятельств двойная связь должна была бы характеризоваться меньшими ν, E и большим r (т. е. быть менее электронизированной, обладать меньшей электронной плотностью), например в $H_2C = O$ сравнительно с $H_2C = CH_2$ (связи $C — H$, $C=C$, $C=O$ характеристические), причем не только благодаря предположенному понижению двоесвязности в $C = O$ сравнительно со связью $C = C$ (в которой для предположения такого понижения нет основания вследствие симметрии ее зарядов), но также и благодаря большей массе атома кислорода сравнительно с массой атома углерода

* Если по рассматриваемой гипотезе в индукционном эффекте — *I* имеет место некоторое постоянное состояние электронного напряжения — сдвиг электронов, то в таутомерном эффекте — *T*, доведенном до конца, имеет место передвижка пары электронов из октета С в октет О [20].

рода. Однако, несмотря на это последнее обстоятельство, на самом деле наблюдается резко обратная картина *:

	ν $см^{-1}$	E в *ккал/мол*	r в Å
$H_2C{=}CH_2$	1621	110	1,353
$H_2C{=}O$	1744	149	1,210

Повышение ν и E в C=O сравнительно с C=C весьма значительно, как и сокращение межатомного расстояния: это последнее составляет 11%, т. е. значительно больше, чем этого можно было бы ожидать (на ~2%), учитывая только несколько меньший ковалентный радиус атома O сравнительно с ковалентным радиусом атома углерода в простых (единичных) связях.

Приведенные данные совершенно однозначно указывают на то, что гипотетическое смещение типа $\overset{+}{C}-\overset{-}{O}$, $\overset{+\delta}{C}=\overset{-\delta}{O}$, $C \curvearrowright O$ и т.п. в карбонильной связи не имеет места. В этом отношении электронно-ядерные взаимодействия в связи C=O походят не на наблюдающиеся в связи O — H, а на имеющие место в связи C — H: под влиянием различия в электроотрицательностях атом кислорода в карбонильной группе не стягивает электроны с атома C (по изложенной гипотезе, якобы, в результате эффектов — I или — T). В борьбе между C и O за связывающие электроны происходит уплотнение всей карбонильной связи — сближаются ядра, возрастает электронная плотность связи, т. е. возрастает электронизация последней. Это оказывается возможным: 1) благодаря имеющимся «резервам» в межатомном расстоянии у связи C = O карбонильных соединений ** (что видно из сравнения их с межатомным расстоянием в окиси углерода ***, см. табл. 4); 2) благодаря недостаточно все же значительному различию в электроотрицательностях C и O и другим факторам.

Действительно, отношение электроотрицательностей составляет у атомов:

$$\frac{O}{K} = 4{,}37; \quad \frac{O}{H} = 1{,}64; \quad \frac{O}{C} = 1{,}37; \quad \frac{C}{H} = 1{,}20.$$

При таких отношениях электроотрицательностей вполне понятно стягивание электронной оболочки с атома K в K^+OH^-. Но уже в спиртах стягивание электронной оболочки с атома водорода незначительно; кислотная константа диссоциации спиртов невелика. Последняя значительно возрастает, как известно, в хлорзамещенных уксусных кислотах, в которых недостаточное для этого действие соотношения электроотрицательностей $\frac{O}{H} = 1{,}64$ усиливается дополнительным фактором — соответствующим влиянием атомов хлора, реально наблюдаемым по резкому росту кислотной константы диссоциации при переходе от уксусной к моно-, ди- и трихлоруксусной кислотам. Еще меньшее, чем в $\frac{O}{H}$, отношение электроотрицательностей в $\frac{O}{C} = 1{,}37$ при упомянутом имеющемся «резерве» в меж-

* См. табл. 3 и 4. При определении E для обоих веществ теплота сублимации углерода в этих данных принята [11] равной 138 *ккал/мол.* Мы не приводим другие многочисленные примеры, указывающие на то, что связь C = O сравнительно с C = C характеризуется большими ν, E и меньшим r.

** Как в C—H в отличие от O—H, F—H, см. выше: «резервы» в межатомном расстоянии в связи C = O не дают возможности для резкого возрастания сил отталкивания.

*** В табл. 4 молекула CO включена для сравнения. Отметим, что разгадку сочетания высокой степени электронизации молекулы CO с некоторой ее химической инертностью (как и изоэлектронной молекулы N_2) следует искать в подобии ее внешней электронной оболочки октетной электронной оболочке инертных газов; это последнее обстоятельство было выяснено Лэнгмюром [14].

атомном расстоянии приводит не к стягиванию электронов с атома С, а подобно тому, как это имеет место в связи С — Н, к уплотнению ее за счет сближения ядер и увеличения электронной плотности, конечно, при некоторой асимметрии распределения последней между С и О (последняя вытекает уже из одного того обстоятельства, что электронная оболочка атома О значительно больше, чем атома С; в отличие от последнего во внешней электронной оболочке атома кислорода имеются электроны, «не занятые» в межатомных связях).

7. Перейдем к рассмотрению второго положения рассматриваемой гипотезы, согласно которому, якобы из-за положительного характера углеродного атома карбонильной группы, «способностью присоединяться к карбонильной группе обычно обладают только нуклеофильные реагенты» [16] и эта способность утрачивается, якобы, вместе с уменьшением положительного характера углеродного атома карбонильной группы вследствие соответствующих электронных смещений в соседней связи С — X, где X=H, Cl и другие, например, в ряду [23]:

$$\cdot C\begin{smallmatrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\!\!\diagdown\\ O\end{smallmatrix} > \cdot C\begin{smallmatrix}Cl\\ \diagup\\ \diagdown\!\!\diagdown\\ O\end{smallmatrix} > \cdot C\begin{smallmatrix}C\equiv H_3\\ \diagup\\ \diagdown\!\!\diagdown\\ O\end{smallmatrix} > \cdot C\begin{smallmatrix}\bar{O}\\ \diagup\\ \diagdown\!\!\diagdown\\ O\end{smallmatrix}$$

Этот так называемый +Т-эффект, якобы, поляризует связь С—Cl в направлении $\overset{-\delta}{C}-\overset{+\delta}{Cl}$, протонизует атомы водорода метильной группы и делает полуторнополярными связи СО в карбоксильном ионе. Другими словами, вследствие подачи электронов атомами X в сторону карбонильного атома С связи С—Cl, $C\equiv H_3$ должны становиться в некоторой степени полярными, должны обладать меньшей электронной плотностью, меньшей электронизацией, как и С =О (благодаря эффектам — *I* или — Т): динамическая их характеристика должна быть отмечена меньшими ν, E и большим r. Однако точные экспериментальные данные указывают на обратное явление, как это видно из табл. 2 и 5 [10]: происходит сближение ядер, увеличение электронной плотности, т. е. усиление электронизации этих связей. Об этом однозначно свидетельствует повышенный уровень колебательных частот связей С — Н метильных и метинных групп, связей С — Cl этих соединений, а также отсутствие понижения электронной плотности в связях С = О карбоксильной группы уксусных кислот; она в них, напротив, повышена *.

8. Обратим внимание на некоторые особенности двойной связи в С=О сравнительно с двойной связью в С=С, подтверждающие сказанное выше о карбонильной группе (см. табл. 6) [25].

В ряду соединений со связью С=С при переходе от 4 к 1 (табл. 6) в свете изложенного выше происходит повышение электронизации связи С=С, увеличение в ней электронной плотности, сближение ядер, повышение энергии связи С=С. Накапливающиеся по соседству углеродные атомы, равные по электроотрицательности, не стягивают на себя электроны связи С=С, а в борьбе за них вместе с ними притягивают и ядра. Но при замене атомов водорода на более электроотрицательные атомы, чем атомы углерода, именно на атомы хлора, последние уже оказываются в состоянии оттянуть на себя электроны, связь С=С оказывается недостаточно прочной, ее электроны — сравнительно лабильными.

Замена в С=С одного углеродного атома на атом кислорода, обладающего большой электроотрицательностью (по электроотрицательности он

* Если в жидкой уксусной кислоте частоты СО димерного кольца, полимерной цепочки (у которой С= О находится в середине и на конце цепи) лежат в пределах 1670—1740 *см*$^{-1}$ [24], то у моно-, ди-, трихлоруксусной кислот они находятся не только не в более низком, а скорее в несколько более высоком интервале частот [10].

Таблица 5

1. Колебательные частоты кетена и других соединений (*см*$^{-1}$)

C=O	C=C	C=H-группы CH_2
Кетен 2049 Ацетон 1707	Кетен 1895 Этилен 1621	Кетен 2954, 3015 н. Парафины 2853, 2908
Повышение + 342	Повышение + 274	Повышение + 99, + 107

2. Колебательные частоты фосгена, формальдегида и других соединений (*см*$^{-1}$)

C=O		C—H-групп CH_2*	C—Cl-группы CCl_2
$Cl_2C=O$ 1808 $(CH_3)_2C=O$ 1707	$H_2C=O$ 1744 $(CH_3)_2C=O$ 1707	$H_2C=O$ 2910с, 2990а CH н. парафинов 2858с, 2908а	$Cl_2C=O$ 883** Cl_2CH_2 762**
Повышение + 101	Повышение + 37	Повышение +57 +82	Повышение + 71

3. Колебательные частоты ацетальдегида, ацетона и других соединений (*см*$^{-1}$)

C=O	C—H-групп CH_3	
CH_3C—CHO 1720 $(CH_3)_2CO$ 1707	CH_3—CHO 2917с 2966а 3015а CH_3 н. парафинов 2879с 2938а 2967а	$(CH_3)_2CO$ 2922с 2965а 3006а CH_3 н. парафинов 2879с 2938а 2967а
Повышение + 13	Повышение + 38 + 28 + 48	Повышение + 43 + 27 + 39

* с — симметричное колебание, а — антисимметричное колебание.
** Приведена частота только антисимметричного колебания.

уступает место лишь атому фтора), резко меняет картину. Сравнительно со связью C=C связь C=O резко, как мы видели, упрочнена, электронизирована. При переходе же в ряду соединений от 7 к 9 (табл. 6), т. е. при замене соседних с C=O углеродных атомов на менее электроотрицательные атомы водорода, борьба карбонильного кислорода за электроны облегчается; вместе с электронами им притягиваются и ядра атомов C и H, вся молекула уплотняется, электронизуется. При замене же атомов водорода на весьма значительные по электроотрицательности атомы хлора последние в борьбе за электроны с сильным по электроотрицательности атомом кислорода не стягивают с него электроны, как и он с атомов хлора; происходит резкое дальнейшее уплотнение всей молекулы — сближение ядер, увеличение электронной плотности, повышение E, ν, сокращение r — увеличение электронизации связи C=O *.

*Описанный ход изменения двойной связи C = C и C = O в соединениях 1—6 и 7—10 (табл. 6) подчеркивает характеристичность этих связей.

Таблица 6

Частоты связей C=C и C=O в различных соединениях (*см*$^{-1}$)

№ по пор.	Соединения	C=C	№ по пор.	Соединения	C=O	Разность частот C=O и C=C
1	$(CH_3)_2C=C(CH_3)_2$	1676		—	—	—
2	$(CH_3)_2C=CH_2$	1658	7	$(CH_3)_2C=O$	1707	49
3	$H(CH_3)C=CH_2$	1648	8	$H(CH_3)C=O$	1720	72
4	$H_2C=CH_2$	1621	9	$H_2C=O$	1744	123
5	$Cl_2C=CH_2$	1611	10	$Cl_2C=O$	1808	197
6	$Cl_2C=CCl_2$	1571		—	—	—

Отметим, что в таких соединениях, как жидкие оксоктенол, уксусная кислота (табл. 4) электронизация связи C=O ослаблена далее по сравнению с кетонами вследствие влияния водородной связи >C=O... H —, включение карбонильной группы кислот в водородную связь дополнительно ослабляет ее реакционную способность. Напротив, в системах типа кетенов, обладающих, как известно, весьма высокой реакционной способностью, электронизация всех связей возрастает скачкообразно, как это было показано выше.

9. Изложенное проливает свет на механизм реакций присоединения к карбонильным соединениям, типичной для которых является, например, упомянутая выше:

$$\begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>C=O + H^+CN^- \rightarrow \begin{matrix} R \\ R_1 \end{matrix}\!\!>C(C\equiv N)-O-H$$

Сильно электронизированная карбонильная связь усиливает поляризацию молекул H^+/CN^-, доводя ее в результате до ионного состояния. Отличающийся высокой подвижностью и ничтожно малыми размерами протон инициирует реакцию, соединяясь с атомом кислорода карбонильной группы, у которого имеются не участвующие в связях пары электронов. Равновесие ядерно-электронной системы нарушается; углерод карбонильной группы становится на какой-то момент времени положительным, к нему, естественно, присоединяется ион CN^-. Реакция протекет во времени по указанным этапам.

Повышение степени электронизации связей происходит в ряду соединений табл. 4 в направлении от кислот жирного ряда к кетену. В этом же направлении происходит и подчеркиваемое авторами рассматриваемой гипотезы усиление реакционной способности карбонильных соединений в реакциях присоединения [16, 17]. Таким образом, это усиление связано в указанном ряду с ростом электронизации связи C=O и прилегающих к ней связей и совсем не связано с предположенными авторами рассматриваемой гипотезы эффектами ($+T$ в связях X — C и $-I$ или $-T$ в связи C=O группы, $C\overset{X}{\underset{O}{\lessgtr}}$); последние непосредственным физическим экспериментом не только не подтверждаются, но, напротив, эксперимент обнаруживает обратные им явления.

Отметим одну особенность реакций присоединения у крайнего члена приведенного ряда — кетена: они протекают у него преимущественно по этиленовой связи, а не по карбонильной [26]. Это связано с указанными выше — большей прочностью карбонильной связи сравнительно с этиленовой, большей лабильностью электронов этиленовой связи сравнительно с карбонильной. Так как связи C — H сильно электронизованы, а электронная плотность связи C = O обладает некоторой асимметрией с несколько большим сосредоточием ее у атома кислорода (см. выше), то реакция присоединения по этиленовой связи кетена протекает по тем же этапам и в силу тех же обстоятельств, как это имеет место в описанном выше случае реакции присоединения к карбонильной группе:

$$\underset{H^+/X^-}{H_2C = C = O} \rightarrow H_3C - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{C}} = O$$

ВЫВОДЫ

Сопоставлением соответствующих физических и химических данных, относящихся к отдельным характеристическим связям, выявлена обусловленность химической природы этих связей соответствующим физическим их состоянием (электронно-ядерными в них взаимодействиями), проявляющимся в экспериментально определяемых параметрах этих связей — ν, E, r. На примере карбонильных соединений показано, что по строго сотнесенному изменению этих параметров в характеристических связях возможно экспериментально обоснованное суждение об электронных в них смещениях, как факторах, определяющих реакционную способность этих связей и лежащих на стороне строения молекулы и взаимного влияния в ней атомов.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
16.VII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии, Изд. АН СССР, 1951, стр. 412.
2. В. В. Марковников, ЖФХО 34, 839 (1902).
3. В. В. Марковников, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1955, стр. 294.
4. Там же, стр. 322.
5. А. М. Бутлеров, Избранные работы по органической химии. Изд. АН СССР, 1951, стр. 85.
6. Там же, стр. 423, см. 418, 419, 448 и др.
7. Там же, стр. 415—416.
8. Там же, стр. 78, В. В. Марковников, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1955, стр. 131.
9. М. И. Батуев, ЖФХ 23, 1405 (1940); Изв. АН СССР, ОХН, 1950, № 4, 402; ЖОХ 26, 1888 (1956); см. также М. И. Батуев и А. Д. Матвеева, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, № 4, 448; М. И. Батуев, А. П. Мещеряков и А. Д. Матвеева, ЖЭТФ, 20, 318 (1950).

10. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952; М. М. Сущинский, Изв. АН СССР, серия физ. **11**, 341 (1947); Б. И. Степанов, гл. XIV, стр. 508—514 в монографии: М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебание молекул, ГИТТЛ, 1949.
11. Т. Коттрелл, Прочность химической связи, ИЛ, 1955.
12. К. Кольрауш, Цит. соч., М. И. Батуев, ДАН **53**, 511 (1946); М. И. Батуев и Л. И. Анцус, ДАН **100**, 267 (1955).
13. A. Walsh, Trans. Faraday Soc. **43**, 60 (1947); **43**, 158 (1947). J. Karle, L. Brockway, JACS **66**, 574 (1944), P. Allen, E. Sutton, Acta cryst. **3**, 46 (1950).
14. J. Langmuir, JACS **41**, 868 (1919).
15. Г. Герцберг, Спектры и строение двухатомных молекул, ИЛ, 1949.
16. А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, 1950; см. также C. Ingold, Structure and Mechanism in Organic Chemistry. Ithaka, New York, 1953; J. Baker, Hyperkonjugation, Oxford, 1952.
17. А. Е. Чичибабин, Основные начала органической химии, **1**, ГНТИХЛ, 1953, стр. 228.
18. Д. Бекер, Таутомерия, ОНТИ, 1937, стр. 25; А. Е. Чичибабин, Цит. соч., стр. 121.
19. Д. Бекер, Цит. соч., стр. 26; А. Е. Чичибабин, Цит. соч., стр. 130, 131, 137 и др.
20. Там же, стр. 27, 26.
21. Х. Ингольд, Принципы электронной теории органических реакций. В сборнике: «Электронная теория в органической химии», ОНТИ, 1936, стр. 165.
22. А. Е. Чичибабин, Цит. соч., стр. 121.
23. Х. Ингольд, Цит. соч., стр. 165; А. Ремик, Цит. соч., стр. 147.
24. М. И. Батуев, ДАН **53**, 511 (1946).
25. К. Кольрауш, Цит. соч.; M. Magat, Effet Raman, Paris, 1937.
26. А. Я. Якубович, Усп. хим. **14**, 314 (1945).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

Г. В. БЫКОВ

ОПЫТ ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННОЙ ТЕОРИИ ВЗАИМНОГО ВЛИЯНИЯ АТОМОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ

СООБЩЕНИЕ 1. ЭЛЕКТРОННЫЕ ЗАРЯДЫ СВЯЗЕЙ, ЭЛЕКТРООТРИЦАТЕЛЬНОСТИ АТОМОВ И ТЕПЛОТЫ ОБРАЗОВАНИЯ ПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

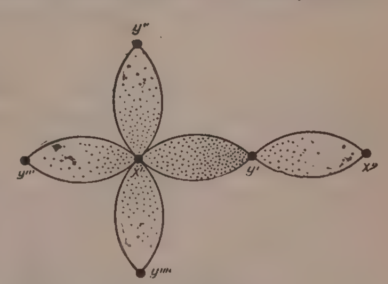
Согласно классической теории взаимного влияния атомов Бутлерова — Марковникова, от химического строения молекул зависит химическое сродство входящих в их состав атомов, от химического сродства — особенности химических связей (образованных путем соединения «единиц сродства»), а от последних — свойства молекул, химические и физические. В цепи: химическое строение молекул — химическое сродство атомов — межатомные химические связи — химические и физические свойства молекул, до появления современных экспериментальных и теоретических физических методов исследования, поддавались изучению главным образом два крайних звена. Однако, хотя об истинной природе химического сродства и химической связи долгое время не имелось удовлетворительных представлений, химики, сопоставляя свойства молекул с их структурными особенностями, смогли сделать о химическом сродстве и химических связях много ценных выводов, подтвержденных впоследствии физическими методами исследования.

Несмотря на огромные успехи теоретической химии, обязанные этим методам, приходится все же констатировать, что в настоящее время нет теории взаимного влияния атомов, позволяющей с единой точки зрения трактовать большой и разнообразный фактический материал органической химии. По мнению автора, созданию такой теории препятствует, во-первых, приверженность к устаревшим положениям и связанное с этим отсутствие таких новых идей, которые могли бы быть положены в ее основу, и, во-вторых, молчаливо принимаемая большинством химиков, а иногда и открыто декларируемая мысль, что главные теоретические проблемы органической химии могут быть решены только методами квантовой механики. Говоря об устаревших положениях, автор имеет в виду в первую очередь уже сильно поколебленное в отношении π-связей, но упорно сохраняемое в отношении σ-связей утверждение, что химическая связь образуется электронным облаком, равным целому числу электронов. Что же касается квантово-химических методов в органической химии, то автор далек от какой-либо их недооценки, но полагает, что тем не менее нет никакого основания для нигилистического отношения к исторически оправдавшим себя методам классической теории химического строения, что последние и ныне могут принести пользу при развитии теории органической химии и что теоретическая химия лишь проиграет от противопоставления одних методов другим и выиграет, если их будут рассматривать и применять как методы взаимодополняющие.

В своем опыте построения теории взаимного влияния атомов автор обращается к некоторым новым теоретическим понятиям (о них — далее) и

к старым методам — к суждению о химическом сродстве и химических связях на основании сопоставления свойств и химического строения молекул, к выдвижению необходимых гипотез, к выводу из них следствий и к сопоставлению этих следствий с фактами. Цель настоящей работы — доказать правомерность и плодотворность этих новых положений и возможность применения методов классической теории химического строения к решению современных теоретических проблем органической химии. Поэтому в ней изложены и иллюстрированы лишь основные идеи разрабатываемой автором теории, а более подробное развитие их будет сделано позднее. Некоторые дополнительные замечания, в том числе по истории вопроса, читатель найдет в другой статье автора [1].

Понятие об электронном заряде связи и основные предположения. Электронным зарядом связи мы будем называть долю общего σ- или π-электронного облака молекулы, приходящуюся на данную связь. Электронные заряды связей в общем случае не равны целому числу электронов (фиг. 1). Поскольку химическое сродство атомов в их валентных состояниях рассматривается ныне как энергия притяжения атомными остовами валентных электронов [2], то очевидно, величина электронных зарядов связей должна в известной степени или, можно предположить, преимущественно определяться электроотрицательностями атомов в их валентных состояниях. От величины электронного заряда связи, конечно, так или иначе зависят ее характеристики (длина, энергия, силовая постоянная и т. д.), но можно предположить, что свойства связи главным образом обусловливаются величиной ее электронного заряда и, следовательно, можно пренебречь в первом приближении при рассмотрении этой зависимости всеми другими влияниями.



Фиг. 1. Схема распределения электронных зарядов по связям в молекуле типа метилового спирта. Бо́льшая плотность точек соответствует большему электронному заряду связей. Тем же способом показана и полярность связей

Как мы увидим далее, оба эти предположения находят свое подтверждение в возможности, исходя из них, производить количественные расчеты. При этих расчетах мы будем пользоваться в первую очередь простейшими полуэмпирическими уравнениями, выражающими зависимость между электронным зарядом связи (или его определенной долей) и электроотрицательностями атомов или некоторыми из свойств связи. Исследование простейших уравнений должно представляться целесообразным с точки зрения химика потому, что при этом за формулами в наибольшей степени сохраняется ясный физический смысл и вырабатываются элементарные способы расчета электронного строения и свойств молекул; возможность же дальнейшего уточнения и усложнения вида функциональной зависимости сохраняется.

Химические свойства органических соединений — направление и скорость химических реакций, в которых они участвуют,— зависят во многом от общемолекулярного распределения валентно-электронных зарядов по связям и от электронных зарядов отдельных связей. Поэтому изучению химических свойств с этой точки зрения должна предшествовать выработка методов расчета или хотя бы оценки электронных зарядов связей по электроотрицательностям атомов и физическим характеристикам связей.

Зависимость между электроотрицательностями атомов и электронными зарядами связей. Пусть атомы X′ и Y′ (фиг. 1) предоставляют в общее валентно-электронное облако молекулы соответственно $n_{X'}$ и $n_{Y'}$ электронов. Предположим, что электронное облако, создаваемое

за счет валентных электронов какого-либо атома, распределяется между всеми его связями с другими атомами прямо пропорционально их электроотрицательностям, тогда доля $A_{Y'}$ электронного заряда связи X′ — Y′, вносимая атомом X′, будет пропорциональна числу его валентных электронов $n_{X'}$ электроотрицательности E атома Y′ и обратно пропорциональна сумме электроотрицательностей ΣE_Y атомов, непосредственно соединенных с X′.

$$A_{X'} = \frac{n_{X'} E_{Y'}}{\Sigma E_Y}. \qquad (1)$$

Подобную же формулу можно написать и для $A_{Y'}$ — доли электронного заряда связи X′ — Y′, вносимой атомом Y′, а полный электронный заряд $A_{X'Y'}$ выразится формулой

$$A_{X'Y'} = A_{X'} + A_{Y'} = \frac{n_{X'} E_{Y'}}{\Sigma E_Y} + \frac{n_{Y'} E_{X'}}{\Sigma E_X}. \qquad (2)$$

Если X′ — одновалентный атом, то из (1) ясно, что в σ-электронном заряде связи X′ — Y′ его доля равна одному σ-электрону, а в π-электронном заряде — нулю.

Из формулы (2) видно, что для расчетов важны не абсолютные значения электроотрицательностей, а относительные. Особенно удобна водородная шкала, в которой значения электроотрицательностей различных элементов отнесены к электроотрицательности водорода как к единице. Относительная электроотрицательность, очевидно,— величина безразмерная. В табл. 1 приведены три шкалы электроотрицательностей: Хаггинса (уточнившего известную шкалу электроотрицательностей Паулинга) [3], Горди [4] и Некрасова [2], рассчитанные из различных предпосылок.

Таблица 1

Относительные электроотрицательности элементов-органогенов и галоидов ($E_H = 1,00$)

Авторы шкалы	C	N	O	F	Cl	Br	J
Хаггинс *	1,18	1,39	1,59	1,77	1,43	1,34	1,20
Горди *	1,20	1,40	1,62	1,85	1,39	1,29	1,15
Некрасов	1,19	1,71	2,03	2,31	1,43	1,37	1,24

* Данные Хаггинса и Горди пересчитаны на водородную шкалу автором.

Значение электроотрицательности углерода E_C по шкале Некрасова заслуживает предпочтения, так как совпадает со средним арифметическим из значений E_C двух других шкал, но электроотрицательности азота, кислорода и фтора по шкале Некрасова значительно выше, чем в шкалах Хаггинса и Горди. Поэтому, пользуясь при дальнейших расчетах шкалой Некрасова, мы будем обращать внимание на возможности ее проверки и уточнения.

Состав и химическое строение молекул влияют на электроотрицательности атомов. Существует возможность оценить электроотрицательности атомов углерода в молекулах предельных углеводородов (см. ниже, стр. 1348). Можно сформулировать следующее правило: из атомов одного и того же элемента наивысшей электроотрицательностью обладает тот, который непосредственно соединен с более электроотрицательными атомами.

Самой высокой электроотрицательностью обладают четвертичные атомы углерода, а самой низкой — первичные. Для упрощенного расчета электроотрицательностей углеродных атомов в предельных углеводородах может служить следующая эмпирическая формула

$$E_C = 1{,}190 + \frac{\sum^{N_0} N_i^2}{3^{5-N_0} \cdot 10^2}, \tag{3}$$

где N_0 — число i-тых атомов углерода, непосредственно соединенных с данным атомом С, а N —число атомов углерода, непосредственно соединенных с i-тым атомом углерода. В дальнейшем мы будем пользоваться обозначениями, которые поясним на примере. В триметилбутане третичный атом углерода запишем так: C_3^{114}; нижний индекс соответствует N_0, а верхний означает, что два атома углерода, с которыми связан третичный углерод,— первичные $N_1 = N_2 = 1$, а один — четвертичный, $N_3 = 4$. Тогда

$$E_{C_3^{114}} = 1{,}190 + \frac{1^2 + 1^2 + 4^2}{3^{5-3} \cdot 10^2} = 1{,}210.$$

По формуле (3) рассчитаны электроотрицательности в табл. 2.

Таблица 2

Относительные электроотрицательности атомов углерода в предельных углеводородах

C_1	E_C	C_2	E_C	C_3	E_C	C_4	E_C
C_1^1	1,190	C_2^{11}	1,191	C_3^{111}	1,193	C_4^{1111}	1,203
C_1^2	1,190	C_2^{12}	1,192	C_3^{112}	1,197	C_4^{1112}	1,213
C_1^3	1,191	C_2^{13}	1,194	C_3^{113}	1,202	C_4^{1113}	1,230
C_1^4	1,192	C_2^{14}	1,196	C_3^{114}	1,210	C_4^{1114}	1,253

В табл. 3 сопоставлены A' — результаты расчета σ-электронных зарядов связей С — С предельных углеводородах по формуле (2), принимая для всех углеродных атомов $E_C = 1{,}19$, с A'' — зарядами, рассчитанными по той же формуле с электроотрицательными углерода табл. 2.

Новая аддитивная схема для расчета теплот образования предельных углеводородов. Допустим, что энергия σ-связи прямо пропорциональна ее σ-электронному заряду:

$$D_{XY} = \Delta^h_{XY} A_{XY}, \tag{4}$$

где D_{XY} — энергия, A_{XY} — σ-электронный заряд данной связи X — Y, а Δ^h_{XY} — коэффициент пропорциональности, равный доле энергии связи, приходящейся на 1 σ-электрон. Δ^h_{XY} поэтому мы будем называть удельной электронной энергией связи. Тогда для предельного углеводорода C_nH_{2n+2} будет справедливо уравнение:

$$\Delta^h_{CC} \sum A_{CC} + \Delta^h_{CH} \sum A_{CH} = \sum D_{CC} + \sum D_{CH}$$

или

$$\Delta^h_{CC} \sum A_{CC} + \Delta^h_{CH} \sum A_{CH} = (\Delta H^0_{298,16}\,(\text{ат}))_{C_nH_{2n+2}}, \tag{5}$$

где $(\Delta H^0_{298,16}\ (\text{ат}))^*_{C_nH_{2n+2}}$ — теплота атомизации данного газообразного углеводорода, равная по абсолютному значению, но противоположная по знаку теплоте образования этого же углеводорода из атомов. Как известно,

$$H^{\text{ат}}_{C_nH_{2n+2}} = H^{\text{эл}}_{C_nH_{2n+2}} + (2n+2)\, L_{\text{H}} + nL_{\text{C}}, \tag{6}$$

где $H^{\text{эл}}_{C_nH_{2n+2}}$ — теплота распадения данного углеводорода на элементы, равная по абсолютному значению, но противоположная по знаку теплоте

Таблица 3

σ-Электронные заряды связей C—C в предельных углеводородах (в электронах)

Связь	A'	A''	Связь	A'	A''
$C_1^1—C_1^1$	2,272	2,272	$C_3^{113}—C_3^{113}$	2,083	2,098
$C_1^2—C_2^{11}$	2,223	2,223	$C_3^{114}—C_4^{1113}$	2,042	2,078
$C_1^3—C_3^{111}$	2,178	2,180	$C_4^{1114}—C_4^{1114}$	2,000	2,076
$C_1^4—C_4^{1111}$	2,136	2,145	C_1^1—H	1,955	1,955
$C_2^{12}—C_2^{12}$	2,173(5)	2,174(4)	C_1^4—H	1,955	1,952*
$C_2^{13}—C_3^{112}$	2,128	2,135	C_2^{14}—H	1,913	1,908**
$C_2^{14}—C_4^{1112}$	2,088	2,104	C_3^{114}—H	1,875	1,867***

* В диметилпропане.
** В 2,2-диметилбутане.
*** В триметилбутане.

его образования из элементов, L_{H} — теплота атомизации водорода, L_{C} — теплота атомизации углерода. Так как на долю каждого углерода при его атомизации приходится 4 σ-электрона,

$$L_{\text{C}} = 4\Delta^h_{\text{CC}}. \tag{7}$$

Учитывая (6) и (7), перепишем уравнение (5) следующим образом:

$$\Delta^h_{\text{CC}} \sum A_{\text{CC}} + \Delta^h_{\text{CH}} \sum A_{\text{CH}} = H^{\text{эл}}_{C_nH_{2n+2}} + (2n+2)\, L_{\text{H}} + 4n\Delta^h_{\text{CC}}. \tag{8}$$

Это уравнение для метана, принимая во внимание, что в метане связей C — C нет и ΣA_{CH} равна 8 σ-электронам, можно написать так:

$$\Delta^h_{\text{CH}} \cdot 8 = H^{\text{эл}}_{\text{CH}_4} + 4L_{\text{H}} + 4\Delta^h_{\text{CC}}.$$

Из него, после подстановки табличных значений $H^{\text{эл}}_{\text{CH}_4}$ (17,889 *ккал/моль*) и

* В дальнейшем вместо этого громоздкого выражения мы будем писать $H^{\text{ат}}_{C_nH_{2n+2}}$.

L_H (52,089 *ккал/г·атом*)*, получим:

$$\Delta^h_{CH} = 28{,}28 + 0{,}5\Delta^h_{CC}. \qquad (9)$$

Для суммарных σ-электронных зарядов связей C — C и C — H в углеводородах справедливо уравнение:

$$\sum A_{CH} = N_\sigma - \sum A_{CC}, \qquad (10)$$

где N_σ — число σ-электронов в молекуле. В предельном углеводороде C_nH_{2n+2}

$$N_\sigma = 4n + (2n+2) = 6n + 2. \qquad (11)$$

Подставим в (8) значение Δ^h_{CH} из (9) и ΣA_{CH} из (10) и преобразуем полученное таким образом уравнение, оставив в левой части только члены с ΣA_{CC}:

$$\sum A_{CC}(0{,}5\ \ \Delta^h_{CC} - 28{,}28) = H^{эл}_{C_nH_{2n+2}} + (2n+2)\,L_H - 28{,}28\,N_\sigma + \\ + (4n - 0{,}5N_\sigma)\,\Delta^h_{CC} \qquad (12)$$

Для этана $H^{эл}_{C_2H_6} = 20{,}236$, $n = 2$ и $N_\sigma = 14$; подставив эти значения, а также численное значение L_H в (12), получим.

$$A_{C_1C_1}(0{,}5\ \Delta^h_{CC} - 28{,}28) = \Delta^h_{CC} - 63{,}15. \qquad (13)$$

Комбинируя уравнения (12) и (13), можно исключить Δ^h_{CC}. Для этого обозначим σ-электронный заряд связи C — C в этане так:

$$A_{C_1C_1} = 2 + z. \qquad (14)$$

Подставив значение $A_{C_1C_1}$ из (14) в (13), получим:

$$z\,(0{,}5\ \Delta^h_{CC} - 28{,}28) = -6{,}59. \qquad (15)$$

Усредненный σ-электронный заряд связей C — C в предельных углеводородах

$$\overline{A}_{CC} = \frac{\Sigma A_{CC}}{n-1}, \qquad (16)$$

а по аналогии с (14)

$$\overline{A}_{CC} = 2 + \alpha z. \qquad (17)$$

Из (17), (14) и (16) находим

$$\alpha = \frac{\overline{A}_{CC} - 2}{A_{C_1C_1} - 2} = \frac{\dfrac{\Sigma A_{CC}}{n-1} - 2}{A_{C_1C_1} - 2}. \qquad (18)$$

Будем в дальнейшем α называть э т а н о в ы м к о э ф ф и ц и е н т о м углеводорода C_nH_{2n+2}.

Из уравнений (16) и (17), следует, что

$$\sum A_{CC} = \overline{A}_{CC}\cdot(n-1) = (2 + \alpha z)(n-1). \qquad (19)$$

Подставляя это значение ΣA_{CC} в уравнение (12), после преобразований, получим:

$$(n-1)\,\Delta^h_{CC} - 28{,}28\,(2n-2) + \alpha z\,(n-1)\,(0{,}5\ \Delta^h_{CC} - 28{,}28) = \\ = H^{эл}_{C_nH_{2n+2}} + (2n+2)\,L_H - 28{,}28\,N_\sigma + (4n - 0{,}5\,N_\sigma)\,\Delta^h_{CC}. \qquad (20)$$

Подставим далее в (20) N_σ из (11) и численное значение L_H. Тогда

$$\alpha z\,(n-1)\,(0{,}5\ \Delta^h_{CC} - 28{,}28) = H^{эл}_{C_nH_{2n+2}} - 8{,}94\,(n+1). \qquad (21)$$

---

* Здесь и далее значения $H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ и L_H мы берем из сводки Россини и соавторов [5], не делая пока пересчета теплот образования из графита в теплоты образования из алмаза.

После деления (21) на (15) имеем:

$$\alpha = \frac{8{,}94\,(n+1) - H^{\text{эл}}_{C_nH_{2n+2}}}{6{,}59\,(n-1)}. \qquad (22)$$

Так как этановые коэффициенты могут быть рассчитаны по формуле (18), пользуясь для вычисления A_{CC} значениями электроотрицательностей, нами получено уравнение, связывающее теплоты образования газообразных предельных углеводородов из элементов с электроотрицательностями углеродных атомов. Расчеты по этому уравнению позволят судить, правильны ли или неправильны сделанные при его выводе предпосылки.

Как видно из табл. 4 (№ 1—21), между значениями этановых коэффициентов, вычисленных из теплот образования и из электроотрицательностей, имеется определенное соответствие. Наибольшее расхождение наблюдается для углеводородов, обладающих четвертичными и третичными атомами углерода (№ 7, 20, 21). Приняв приведенное в табл. 3 значение σ-электронного заряда связи С—С в этане $A_{C_1C_1} = 2{,}272$ *эл* и, пользуясь этановыми коэффициентами, вычисленными из теплот образования, можно рассчитать по формуле (19) суммарные σ-электронные заряды связей С—С в соответствующих углеводородах. Совпадение значений $\Sigma A_{CC}\,(H)$, полученных по такому смешанному способу расчета, с $\Sigma A_{CC}\,(E)$ вполне удовлетворительное. Наибольшие расхождения имеются для № 20 и 21, содержащих четвертичные атомы углерода.

Из $\Sigma A_{CC}\,(H)$ можно в некоторых случаях (№ 2, 4, 7) непосредственно, а в других путем несложных расчетов получить значения σ-электронных зарядов отдельных связей. Эти значения, подставляя их в уравнение (2), можно использовать для оценки электроотрицательностей атомов углерода, занимающих в молекуле структурно различное положение. Полученные таким образом результаты обобщены в уравнении (3). В трех нижних строках табл. 4 (№ 7а, 20а и 21а) приведены суммарные σ-электронные заряды $\Sigma A_{CC}\,(E)$, для расчета которых использованы электроотрицательности, вычисленные по формуле (3). В этих строках значения ΣA_{CC} и α, рассчитанные разными методами, совпадают гораздо лучше, чем в строках № 7, 20 и 21.

Особенно важно сравнение теплот образования $H^{\text{эл}}_{C_nH_{2n+2}}$, определенных экспериментально и рассчитанных по уравнению (22), когда в него вместо α подставлялось α_E. Расхождения между опытными и рассчитанными величинами хотя и превышают ошибки экспериментальные, но соизмеримы с отклонениями от опытных данных результатов расчета по аддитивной эмпирической схеме Татевского [6]. Надо еще учесть, что отношение абсолютных ошибок

$$\frac{dH^{\text{эл}}_{C_nH_{2n+2}}}{d\alpha} = -6{,}59(n-1)$$

весьма велико, и поэтому результаты, полученные при применении грубой схемы для расчета α_E, следует считать вполне удовлетворительными. При улучшении схемы расчета α_E (три нижних строки таблицы) достигается уже хорошее совпадение вычисленных значений $H^{\text{эл}}_{C_nH_{2n+2}}$ с экспериментальными. Таким образом, полученные результаты подтверждают рациональность примененной расчетной схемы и, самое главное, тех теоретических положений, на основании которых она была построена.

Пользуясь значениями $\Sigma A_{CC}\,(H)$ и $H^{\text{эл}}_{C_nH_{2n+2}}$ (эксп.) из соответствующих столбцов табл. 4 (№ 1—21), можно вычислить по уравнению (12)

Таблица 4

Этановые коэффициенты, суммарные σ-электронные заряды связей С—С и теплоты образования предельных углеводородов *

№ по пор.	Формула	n	α_H	α_E	Δ_α	$\Sigma A_{CC}(H)$	$\Sigma A_{CC}(E)$	Δ_A	$H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ (эксп)	$H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ (расч)	Δ_H
1	●—●	2	1	1	0,000	(2;272)	2,272	0,00	20,236	(20,23)	0,00
2	●—●—●	3	0,831	0,819	—0,012	4,52	4,45	—0,07	24,82	24,97	+0,15
3	●—●—●—●	4	0,736	0,759	+0,023	6,60	6,62	+0,02	30,15	29,69	—0,46
4	●—●(—●)—●		0,635	0,653	+0,018	6,52	6,53	+0,01	32,15	31,79	—0,36
5	●—●—●—●—●	5	0,708	0,729	+0,021	8,77	8,79	+0,02	35,00	34,42	—0,58
6	●—●(—●)—●—●		0,634	0,649	+0,015	8,69	8,71	+0,02	36,92	36,53	—0,39
7	●—●(—●)(—●)—●		0,530	0,500	—0,030	8,58	8,54	—0,04	39,67	40,46	+0,79
8	●—●—●—●—●—●	6	0,687	0,710	+0,023	10,93	10,97	+0,04	39,96	39,19	—0,77
9	●—●(—●)—●—●—●		0,636	0,647 (9, 10)	+0,011	10,86	10,88 (9, 10)	+0,02	41,66	41,26 (9, 10)	—0,40
10	●—●—●(—●)—●—●		0,655		—0,008	10,89		—0,01	41,02		+0,24

Таблица 4 (продолжение)

№ по пор.	Формула	n	α_H	α_E	Δ_α	$\Sigma A_{CC}(H)$	$\Sigma A_{CC}(E)$	Δ_A	$H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ (эксп)	$H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ (расчч)	Δ_H
11		6	0,610	0,583	—0,027	10,83	10,79	—0,04	42,49	43,37	+0,88
12			0,554	0,528	—0,026	10,75	10,72	—0,03	44,35	45,18	+0,83
13		7	0,674	0,699	+0,025	13,10	13,14	+0,04	44,89	43,88	—1,01
14			0,631		+0,015	13,03		+0,02	46,60		—0,62
15			0,647	0,646	—0,001	13,06	13,05	—0,01	45,96	45,98	—0,02
16			0,662		—0,016	13,08		—0,03	45,34		+0,64
17			0,605	0,593	—0,008	12,99	12,97	—0,02	47,62	48,07	+0,45
18			0,588		+0,005	12,96		+0,01	48,30		—0,23
19			0,562	0,546	—0,016	12,92	12,89	—0,03	49,29	49,93	+0,64

Таблица 4 (продолжение)

№ по пор.	Формула	n	α_H	α_E	Δ_α	$\Sigma A_{CC}(H)$	$\Sigma A_{CC}(E)$	Δ_A	$H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ (эксп)	$H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ (расч)	Δ_H
20		7	0,591	0,546	—0,045	12,96	12,89	—0,07	48,17	49,93	+1,76
21			0,571	0,493	—0,078	12,93	12,80	—0,13	48,96	52,03	+3,07
7a		5	0,530	0,533	+0,003	8,58	8,58	0,00	39,67	39,60	—0,07
20a		7	0,591	0,594	+0,003	12,96	12,97	+0,01	48,17	48,03	—0,14
21a			0,571	0,566	—0,005	12,93	12,92	—0,01	48,96	49,14	+0,18

* n — число атомов углерода; α_H — этановые коэффициенты, рассчитанные по теплотам образования $H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ (эксп); α_E — этановые коэффициенты, рассчитанные по данным столбца 2 табл. 3; $\Delta_\alpha = \alpha_E - \alpha_H$; $\Sigma A_{CC}(H)$ — суммарные σ-электронные заряды углеводородов, рассчитанные путем подстановки в уравнение (19) α_H и $z = 0{,}272$; ΣA_{CC} — суммарные σ-электронные заряды углеводородов, рассчитанные по данным столбца 2 табл. 3; $\Delta_A = \Sigma A_{CC}(E) - \Sigma A_{CC}(H)$; $H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$(эксп) — опытные теплоты образования газообразных предельных углеводородов из элементов [5]; $H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ (расч) — теплоты образования, рассчитанные по формуле (22), пользуясь значениями α_E; $\Delta_H = H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ (расч) — $H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ (эксп).

Δ^h_{CC}, а затем, имея в виду (9), определить Δ^h_{CH}. Соответствующие расчеты дали

$$\Delta^h_{CC} = 8{,}054 \pm 0{,}007\text{*} \text{ и } \Delta^h_{CH} = 32{,}308 \pm 0{,}003 \ \textit{ккал/г·электрон}.$$

Тогда $H^{эл}_{C_nH_{2n+2}}$ можно рассчитать по уравнению (8). Результаты расчетов не приводим, так как они незначительно отклоняются (в среднем на 0,023 *ккал/моль*) от значений, полученных по уравнению (22). Эти результаты показывают возможность построения для расчета теплот образования (и величин, связанных с ними линейно) принципиально новой аддитивной схемы, в которой в качестве слагаемых выступают произведения электронного заряда связи на удельно-электронную энергию.

ВЫВОДЫ

1. На основе понятия об электронном заряде связи, в общем случае не равном целому числу электронов, автор предполагает построить электронную теорию взаимного влияния атомов в органических соединениях.

2. Предложено уравнение, выражающее зависимость величины электронных зарядов связей от электроотрицательности атомов. Выведено уравнение для расчета теплот образования газообразных предельных углеводородов из элементов по электронным зарядам связей, вычисляемым, в свою очередь, по первому из названных уравнений. Соответствие теплот образования, экспериментальных и рассчитанных по этим уравнениям, подтверждает теоретические положения, исходя из которых они были выведены. Подтверждено, в частности, положение, что энергии σ-связей в первом приближении прямо пропорциональны их σ-электронным зарядам. Предложена для расчета теплот образования предельных углеводородов новая аддитивная схема, в которой суммируемым элементом является произведение σ-электронного заряда связи на удельную электронную энергию.

Институт истории естествознания
и техники
Академии наук СССР

Поступило
19.III.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 531.
2. Б. В. Некрасов, ЖОХ 16, 1797 (1946).
3. M. L. Huggins, J. Am. Chem. Soc. 75, 4124 (1953).
4. W. Gordy, J. Chem. Phys. 14, 305 (1946).
5. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburg, 1953.
6. В. М. Татевский, Химическое строение углеводородов и закономерности в их физико-химических свойствах, Изд. Моск. ун-та, 1953, стр. 150.

---

* Согласно уравнению (7) мы получим для теплоты атомизации углерода $L_C = 4\Delta^h_{CC} = 32{,}216$ *ккал/г·атом*, хотя этой теплоте атомизации чаще всего приписываются значения от 124 до 170 *ккал/г·атом*. Наше значение должно, конечно, казаться парадоксальным. Хотя в его пользу можно было бы привести еще некоторые доводы, целесообразно весь вопрос о теплоте атомизации углерода, имеющий для настоящей работы второстепенное значение, рассмотреть отдельно, что автор и предполагает сделать в скором времени.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

И. Л. КНУНЯНЦ, Л. С. ГЕРМАН и Б. Л. ДЯТКИН

РЕАКЦИИ ФТОРОЛЕФИНОВ

СООБЩЕНИЕ 6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРФТОРИЗОБУТИЛЕНА И ПЕРФТОРПРОПИЛЕНА С НУКЛЕОФИЛЬНЫМИ РЕАГЕНТАМИ

Изучение реакций фторолефинов с нуклеофильными реагентами (спиртами, меркаптанами, аминами) до настоящего времени проводилось главным образом на примере различных фторпроизводных этилена. Из реакций высших фторолефинов исследовалось взаимодействие перфторпропилена со спиртами, меркаптанами и аминами [1], присоединение которых протекает в соответствии с электронной сущностью правила Марковникова:

$$CF_3-\overset{\delta-}{C}F=\overset{\delta+}{C}F_2 + H^+X^- \longrightarrow CF_3CFHCF_2X$$

$$X = OAlk,\ SAlk,\ (C_2H_5)_2N,\ C_6H_5O$$

В случае реакции со спиртами были выделены (в виде дибромидов) также продукты замещения одного из атомов фтора в молекуле перфторпропилена на алкоксигруппу. При этом было показано, что образование непредельных соединений не является следствием вторичной реакции — отщепления фтористого водорода от соответствующих продуктов присоединения.

Реакции C_4-фторолефинов с нуклеофильными реагентами почти не исследованы. Изучено лишь взаимодействие перфторизобутилена с этиловым спиртом, которое происходит при комнатной температуре в отсутствие щелочных катализаторов, причем был выделен лишь продукт присоединения, строение которого доказано не было [2].

При детальном изучении реакции перфторизобутилена со спиртами нами было обнаружено, что наряду с основными продуктами реакции — алкил-β-гидроперфторизобутиловыми эфирами — образуются непредельные соединения, по составу соответствующие продуктам замещения одного атома фтора в молекуле перфторизобутилена на алкоксигруппу. Для этих соединений можно было предположить две структуры:

$$\underset{(I)}{CF_2=C(CF_3)-CF_2OR} \quad \text{или} \quad \underset{(II)}{(CF_3)_2C=CF-OR}$$

$$R = CH_3,\ C_2H_5.$$

Более вероятной, на первый взгляд, являлась структура (I), так как можно было предположить наличие в молекуле перфторизобутилена π, σ-сопряжения, следствием чего явилась бы аллильная перегруппировка:

$$F-CF_2-C(CF_3)=CF_2 + OR^- \longrightarrow RO-CF_2-C(CF_3)=CF_2 + F^-$$

Однако реакции полученных алкоксиизобутиленов соответствуют структуре (II); так, омыление их при помощи концентрированной H_2SO_4 в присутствии SiO_2 приводит к эфирам α-гидроперфторизомасляной кислоты, а действие аминов — к амидам этой кислоты:

$$(CF_3)_2C=CF-OR \xrightarrow[(H_2O)]{HX} (CF_3)_2CH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X$$

$$X = OH,\ C_6H_5NH,\ (C_2H_5)_2N.$$

Таким образом, полученные алкоксиизобутилены имеют строение алкилперфторизобутениловых эфиров; их образование можно было представить себе и как непосредственное замещение атома фтора на алкоксигруппу, и как результат отщепления фтористого водорода от первоначально образующихся алкил-β-гидроперфторизобутиловых эфиров.

Действительно, алкил-β-гидроперфторизобутиловые эфиры при действии суспензии КОН в эфире отщепляют HF с образованием алкилперфторизобутениловых эфиров; однако возникновение последних при взаимодействии перфторизобутилена со спиртами должно рассматриваться как непосредственное замещение атома F в CF_2-группе, так как в условиях реакции (в отсутствие щелочи) алкил-β-гидроперфторизобутиловые эфиры устойчивы. Таким образом, здесь имеет место необычный факт замещения инертного по общепринятым представлениям винильного атома галоида. Это явление можно объяснить электронным истощением и резкой поляризацией π-связи в перфторизобутилене, что вызвано наличием у одного из углеродных атомов двух CF_3-групп. В связи с этим поляризуемость π-связи затруднена и стабилизация первоначально образующегося реакционного комплекса происходит не только путем присоединения протона (путь А), но и элиминированием иона фтора (путь Б)

$$(CF_3)_2C=CF_2 \ldots OR^- \xrightarrow{A} (CF_3)_2C^- -CF_2-OR$$

$$\downarrow Б \qquad\qquad \downarrow H^+$$

$$(CF_3)_2C=CF-OR + F^- \qquad (CF_3)_2CH-CF_2-OR$$

Характер двойной связи перфторизобутилена в значительной мере сохраняется в алкилперфторизобутениловых эфирах; так, например, последние не бромируются даже при длительном нагревании с бромом до 100°.

Перфторизобутилен при комнатной температуре в абсолютном эфире аналогично реагирует и с диэтиламином, причем единственным продуктом реакции является перфторизобутенилдиэтиламин $(CF_3)_2C=CF-N(C_2H_5)_2$; его образование можно объяснить отщеплением фтористого водорода от первоначально получающегося α,α-дифторамина $(CF_3)_2CH-CF_2-N(C_2H_5)_2$ или же непосредственным замещением винильного атома F на диэтиламиногруппу. Предпринятые нами попытки направить реакцию в сторону образования α, α-дифторамина (прибавление диэтиламина при низкой температуре к перфторизобутилену) оказались безуспешными.

Перфторизобутенилдиэтиламин не реагирует с бромом, не образует солей с кислотами и чрезвычайно легко гидролизуется с образованием диэтиламида α-гидроперфторизомасляной кислоты. При взаимодействии перфторизобутилена с анилином образуется анилид α-гидроперфторизомасляной кислоты. В качестве промежуточного продукта было выделено соеди-

нение, которому, по данным анализа, можно приписать одну из двух структур:

$$(CF_3)_2C=CF-NHC_6H_5 \quad \text{или} \quad (CF_3)_2CH-CF=N-C_6H_5.$$

Взаимодействие перфторизобутилена с аммиаком в эфирном растворе приводит к нитрилу α-гидроперфторизомасляной кислоты:

$$(CF_3)_2C=CF_2 \xrightarrow{NH_3} [(CF_3)_2CH-CF_2NH_2] \xrightarrow{-2HF} (CF_3)_2CH-CN.$$

В качестве побочного продукта реакции был выделен амид этой кислоты.

Что касается частично уже обследованных реакций перфторпропилена со спиртами и аминами, то теперь нам удалось показать, что в случае реакции перфторпропилена со спиртами замещению также подвергается винильный атом фтора; это было доказано следующим путем:

$$CF_3CF=CF_2+CH_3OH \rightarrow CF_3CF=CFOCH_3 \xrightarrow{Br_2}$$

$$\downarrow \qquad \rightarrow CF_3CFBrCFBrOCH_3 \xrightarrow[SiO_2]{H_2SO_4}$$

$$CF_3CFHCF_2OCH_3 \longrightarrow CF_3CFBrCOOCH_3 \xrightarrow{NH_3}$$

$$\rightarrow CF_3CFBrCONH_2.$$

Получение производных α-бромперфторпропионовой кислоты служит однозначным доказательством строения образующихся алкоксиперфторпропиленов.

Как было показано ранее, при взаимодействии перфторпропилена с диэтиламином в водной среде под давлением образуется диэтиламид α-гидроперфторпропионовой кислоты [1]. При проведении реакции в абсолютной среде при атмосферном давлении нам удалось выделить в качестве промежуточных продуктов $CF_3CF=CFN(C_2H_5)_2$ и $CF_3CFHCF_2N(C_2H_5)_2$, однако близость температур кипения не позволяет разделить эти соединения. Косвенным путем удалось установить, что содержание виниламина в смеси составляет $\sim 70\%$.

В литературе имеется упоминание о том, что взаимодействие перфторпропилена с аммиаком приводит к нитрилу α-гидроперфторпропионовой кислоты, однако ни константы вещества, ни условия реакции не приводятся [3]. Нами установлено, что эта реакция гладко протекает в водно-диоксановом растворе. Для сравнения нитрил α-гидроперфторпропионовой кислоты был получен нами другим путем — дегидратацией соответствующего амида

$$CF_3CF=CF_2 \xrightarrow[\text{водн. диоксан}]{NH_3} CF_3CFHCN \xleftarrow{P_2O_5} CF_3CFHCONH_2$$

$$CF_3CF=CF_2 \xrightarrow{CH_3OH} CF_3CFHCF_2OCH_3 \xrightarrow{H_2SO_4/SiO_2} CF_3CFHCOOCH_3$$

$$CF_3CFHCN \xrightarrow{\text{спирт. } HCl} CF_3CFHCOOCH_3 \xrightarrow{NH_3} CF_3CFHCONH_2$$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие перфторизобутилена со спиртами

Реакция с метиловым спиртом. В 50 *мл* метанола при комнатной температуре и перемешивании введено 67 *г* (0,35 *мол*) газообразного перфторизобутилена. Смесь оставлена на некоторое время при комнатной темпера-

туре и затем вылита в холодную воду. Отделившееся масло промыто водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия и снова водой и высушено над хлористым кальцием. При перегонке выделены следующие фракции: фр I. с т. кип. 68,5—70,5° (754 *мм*) — β-гидроперфторизобутилметиловый эфир, выход 50,7 *г* (64,7%); фр. II с т. кип. 101—104° (754 *мм*) — перфторизобутенилметиловый эфир, выход 5,7 *г* (8%). Вещество обесцвечивает раствор перманганата калия в ацетоне.

β-Гидроперфторизобутилметиловый эфир после повторной перегонки имел следующие константы: т. кип. 69,5—70° (754 *мм*); n_D^{20} 1,283; d_4^{20} 1,5000; найдено *MR* 27,41; вычислено * для $C_5F_8H_4O$ MR 28,05

Найдено %: C 25,83; H 1,63; F 65,65;
$C_5F_8H_4O$. Вычислено %: C 25,88; H 1,73; F 65,49.

В результате повторной перегонки перфторизобутенилметилового эфира получено вещество с т. кип. 101—102° (754 *мм*); n_D^{20} 1,3170; d_4^{20} 1,5078; найдено *MR* 27,65; вычислено для $C_5F_7H_3OF$ *MR* 27,45

Найдено %: C 28,38; H 1,61; F 62,72;
$C_5F_7H_3O$. Вычислено %: C 28,32; H 1,43; F 62,71.

Реакция с этиловым спиртом. Реакцию проводят так же, как с метиловым спиртом. Из 40,6 *г* (0,27 *мол*) перфторизобутилена и 100 *мл* этанола получают 26,4 *г* (53%) β-гидроперфторизобутилэтилового эфира с т. кип. 84—86° (749 *мм*) и 5,0 *г* (10,8%.) перфторизобутенилэтилового эфира с т. кип. 110—114° (749 *мм*). В результате повторной перегонки вещества имели следующие константы: β-гидроперфторизобутилэтиловый эфир, т. кип. 83,5—84° (763 *мм*); n_D^{20} 1,2950; d_4^{20} 1,4061; найдено *MR* 32,67; вычислено для $C_6F_8H_6O$ MR 32,67.

Литературные данные [2]: т. кип: 83° (743 *мм*); n_D^{25} 1,2908; d_4^{25} 1,3946. Перфторизобутенилэтиловый эфир—т. кип. 113,5—114° (763 *мм*); n_D^{20} 1,3242; d_4^{20} 1,3932; найдено *MR* 32,52; вычислено для $C_6F_7H_5OF$ *MR* 32,06.

Дегидрофторирование β-гидроперфторизобутилалкиловых эфиров

1. Смесь 8 *г* (0,034 *мол*) β-гидроперфторизобутилметилового эфира, 6 *г* (0,10 *мол*) порошкообразного едкого кали и 50 *мл* эфира кипятилась при перемешивании 3 *ч*. Затем раствор фильтровался и отгонялся эфир. Перегонкой остатка получено 4,4 *г* (60%) перфторизобутенилметилового эфира с т. кип. 101—103° (744 *мм*) и n_D^{20} 1,3182.

2. Реакция проведена, как описано в предыдущем опыте. Из 16 *г* (0,065 *мол*) β-гидроперфторизобутилэтилового эфира и 6,4 *г* (0,11 *мол*) едкого кали в 50 *мл* абсолютного эфира получено 11,6 *г* (79,1%) перфторизобутенилэтилового эфира с т. кип. 113—115° (756 *мм*). После повторной перегонки вещество имело следующие константы: т. кип. 114—115° (745 *мм*) n_D^{20} 1,3262; d_4^{20} 1,3994; найдено *MR* 32,62; вычислено для $C_6F_7H_5OF$ *MR* 32,06

Найдено %: C 31,92; H 2,34; F 59,04
$C_6F_7H_5O$. Вычислено %: C 31,87; H 2,23; F 58,82

Гидролиз β-гидроперфторизобутилалкиловых эфиров

Метиловый эфир α-гидроперфторизомасляной кислоты. Смесь 42 *г* (0,18 мол) β-гидроперфторизобутилметилового эфира, 13 *мл* концентрированной H_2SO_4 (*d* 1,82) и 9 *г* растертого в порошок стекла нагревалась в автоклаве до 120° при постоянном вращении в течение 10 *ч*. Затем реакци-

* Во всех случаях атомная рефракция фтора принималась равной 1,24.

онная масса была вылита на лед, нижний слой отделен, а верхний — экстрагирован эфиром. Эфирный раствор присоединен к ранее отделенному слою, промыт насыщенным раствором бикарбоната натрия и водой и высушен над сернокислым магнием. Остаток после отгонки эфира перешел при 88—89,5° (743 *мм*); выход 29,4 *г* (77,5%). После повторной перегонки метиловый эфир α-гидроперфторизомасляной кислоты имел следующие константы: т. кип. 89° (743 *мм*); n_D^{20} 1,3070; d_4^{20} 1,4470; найдено *MR* 27,72; вычислено для $C_5F_6H_4O_2$ *MR* 27,78.

Найдено %: C 28,57; H 1,91
$C_5F_6H_4O_2$. Вычислено %: C 28,48; H 1,91

Этиловый эфир α-гидроперфторизомасляной кислоты. В колбе, снабженной обратным холодильником, нагревалась в течение нескольких часов на водяной бане смесь 24,6 *г* (0,10 *мол*) β-гидроперфторизобутилэтилового эфира, 8 *мл* концентрированной H_2SO_4 (*d* 1,82) и 5 *г* порошкообразного стекла, и затем была обработана, как в предыдущем опыте. Получено 15,7 *г* (70%) этилового эфира α-гидроперфторизомасляной кислоты с т. кип. 101—103° (755 *мм*). После повторной перегонки т. кип. 102,5° (750 *мм*); n_D^{20} 1,3161; d_4^{20} 1,3554; найдено *MR* 32,45; вычислено для $C_6F_6H_6O_2$ *MR* 32,40

Найдено %: C 32,05; H 2,79; F 50,63
$C_6F_6H_6O_2$. Вычислено %: C 32 15; H 2,70; F 50,87

α-Гидроперфторизомасляная кислота. Смесь 33,6 *г* (0,15 *мол*) этилового эфира α-гидроперфторизомасляной кислоты и 56 *мл* концентрированной H_2SO_4 (*d* 1,82) нагревалась в автоклаве до 100° при постоянном вращении в течение 18 *ч*. Реакционная масса экстрагировалась хлористым метиленом; после отгонки растворителя кислота была выделена вымораживанием. Получено 12, 1 *г* (41%) α-гидроперфторизомасляной кислоты в виде бесцветного кристаллического вещества с т. пл. 49,5—50,5° (из гептана) и т. кип. 124—126° (750 *мм*) (с небольшим разложением). Эквивалент нейтрализации — 195,5; 194,5. Теоретический эквивалент нейтрализации для $C_4F_6H_2O_2$ 196,0. Хлорангидрид был получен обычным образом при помощи PCl_5, выход 64%; т. кип. 57—59° (752 *мм*); n_D^{20} 1,3086; d_4^{20} 1,5492; найдено *MR* 26,56; вычислено для C_4F_6HOCl *MR* 26,66. Амид, т. пл. 154,5—155,5° (из бензола); анилид, т. пл. 166,5 — 167,5° (из бензола).

Взаимодействие перфторизобутенилэтилового эфира с аминами

Реакция с анилином. Смесь 4,5 *г* (0,02 *мол*) перфторизобутенилэтилового эфира и 3,7 *г* (0,04 *мол*) анилина встряхивалась при нагревании до взаимного растворения. Образующаяся при охлаждении кристаллическая масса промывалась разбавленной соляной кислотой и водой; получено 2,5 *г* (45%) анилида α-гидроперфторизомасляной кислоты с т. пл. 168—169° (из водного спирта). Смешанная проба с образцом, полученным из хлорангидрида кислоты и анилина, плавилась без депрессии.

Найдено %: C 44,45; H 2,66; F 42,14; N 5,33
$C_{10}F_6H_7NO$. Вычислено %: C 44,28; H 2,58; F 42,06; N 5,17

Реакция с диэтиламином. В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой и защищенную от влаги и углекислоты воздуха, помещалось 11,3 *г* (0,05 *мол*) перфторизобутенилэтилового эфира и 15 *мл* абсолютного эфира. При перемешивании и охлаждении ледяной водой прибавлялось в течение часа 8 *г* (0,11 *г-мол*) абсолютного диэтиламина. Затем осадок фторгидрата диэтиламина отфильтровывался и остаток после отгонки эфира перегонялся в вакууме. Получено 11,7 *г* (84,5%) 1-этокси-1-диэтиламиноперфторизобутилена с т. кип. 68—71° (2 *мм*); после вторичной перегонки т. кип. 71° (2*мм*); n_D^{20}1,4071; d_4^{20}1,2407;

найдено *MR* 55,10; вычислено для $C_{10}F_6H_{15}NO$ F *MR* 54,34. Гидролизом 1-этокси-1-диэтиламиноперфторизобутилена разбавленной соляной кислотой при 100° получен диэтиламид α-гидроперфторизомасляной кислоты. Смешанная проба с диэтиламидом α-гидроперфторизомасляной кислоты полученным из перфторизобутилена и диэтиламина, расплавилась без депрессии: т. пл. 51—52°.

Взаимодействие перфторпропилена с метиловым спиртом

Реакция перфторпропилена с метиловым спиртом была проведена по ранее описанной методике (1). β-Гидроперфторпропилметиловый эфир имел следующие константы: т. кип. 54—55° (750 *мм*); n_D^{20} 1,2840; d_4^{20} 1,4185; найдено *MR* 22,89: вычислено для $C_4F_6H_4O$ *MR* 23,15. Литературные данные [1]: т. кип. 54—55° (750); d_4^{20} 1,429; n_D^{20} 1,2850. Дибромид перфторпропенилметилового эфира имел т. кип. 128—132° (732 *мм*); n_D^{20} 1,3871; d_4^{20} 1,9374; найдено *MR* 39,19; вычислено для $C_4F_5H_3Br_2O$ *MR* 38,54. Литературные данные [1]: т. кип. 136°; d_4^{20} 1,900; n_D^{20} 1,3700.

β-Гидроперфторпропилметиловый эфир был превращен по описанному методу в метиловый эфир α-гидроперфторпропионовой кислоты; вещество имело т. кип. 94° (750 *мм*) и n_D^{20} 1,3198. Литературные данные [1]: т. кип. 96°; n_D^{20} 1,3192.

Амид α-гидроперфторпропионовой кислоты. 2,9 *г* метилового эфира α-гидроперфторпропионовой кислоты встряхивались с 4 *мл* концентрированного водного раствора аммиака до полного растворения масла. Раствор испарялся при комнатной температуре, и остаток сушился в вакууме. Получено 2,6 *г* (96%) амида α-гидроперфторпропионовой кислоты с т. пл. 53,5—55,5°; после перекристаллизации из бензола т. пл. 58—59°.

Найдено %: C 24,75; H 2,11; F 52,25; N 9,56
$C_3F_4H_3NO$. Вычислено %: C 24,84; H 2,09; F 52,41; N 9,66

Нитрил α-гидроперфторпропионовой кислоты. Дегидратацией 7,2 *г* (0,05 *мол*) амида α-гидроперфторпропионовой кислоты получено 5,1 *г* (80,3%) нитрила α-гидроперфторпропионовой кислоты с т. кип. 41,5—42,5° (746 *мм*); n_D^{20} 1,27; d_4^{20} 1,3600.

Найдено %: C 28,58; H 0,84
C_3F_4HN. Вычислено %: C 28,35; H 0,79

Гидролиз α, β-дибромперфторпропилметилового эфира. Смесь 7,6 *г* (0,024 *мол*) дибромида, 2 *мл* концентрированной H_2SO_4 (*d* 1,82) и 2 *г* тонко измельченного стекла нагревалась на водяной бане в течение 5 *ч*. Затем реакционная масса разлагалась льдом, промывалась раствором бисульфита натрия и извлекалась эфиром. Эфирный раствор промывался раствором бикарбоната натрия и водой и сушился над сернокислым магнием. После удаления эфира получено 3,1 *г* (56%) метилового эфира α-бромперфторпропионовой кислоты с т. кип. 105—107° и n_D^{20} 1,3620. Повторной перегонкой получено вещество с т. кип. 106—106,5° (733 *мм*); n_D^{20} 1,3617; d_4^{20} 1,6257; найдено *MR* 31,06; вычислено для $C_4F_4H_3BrO_2$ *MR* 30,65

Найдено %: Br 33,08; F 31,64
$C_4F_4H_3BrO_2$. Вычислено %: Br 33,44; F 31,80

Действием на этот эфир водного концентрированного раствора аммиака получен амид α-бромперфторпропионовой кислоты с т. пл. 90—90,5° (из гептана)

Найдено %: Br 35,53; N 6,17
$C_3F_4H_2BrNO$. Вычислено %: Br 35,68; N 6,28

Взаимодействие перфторизобутилена с аминами

Реакция с диэтиламином. В раствор 20 *г* (0,27 *мол*) сухого диэтиламина в 75 *мл* абсолютного эфира при охлаждении до 0° и интенсивном перемешивании в течение 2,5 *ч* вводилось 26 *г* (0,13 *мол*) сухого перфторизобутилена. По окончании прибавления смесь оставлена при комнатной температуре еще на 30 *мин*, затем отфильтрована от осадка гидрофторида диэтиламина (11,6 *г*; 0,125 *мол*). Фильтрат оставлен на ночь в холодильнике. После отгонки эфира и двукратного фракционирования выделено 16,5 *г* (65%) перфторизобутенилдиэтиламина — бесцветной жидкости, обладающей специфичным острым запахом, не реагирующей с раствором Br_2 в хлористом метилене и гидролизующейся на воздухе при непродолжительном хранении; т. кип. 66,5—67° (10 *мм*); n_D^{20} 1,3810; d_4^{20} 1,3256; найдено *MR* 44,31; вычислено для $C_8F_7H_{10}N$ F *MR* 43,60

Найдено %: C 38,0; H 3,98; F 52,71; N 5,53
$C_8F_7H_{10}N$. Вычислено %: C 37,95; H 3,98; F 52,53; N 5,53

Гидролиз перфторизобутенилдиэтиламина. 7,1 *г* (0,028 *мол*) перфторизобутенилдиэтиламина в 50 *мл* воды интенсивно перемешивались в течение 14 *ч*. Образовавшиеся в колбе кристаллы отфильтровывались и промывались водой, получено 6,0 *г* (85%) диэтиламида α-гидроперфторизомасляной кислоты с т. пл. 51—51,5° (из гептана)

Найдено %: C 38,43; H 4,41; F 45,48; N 5,32
$C_8F_6H_{11}ON$. Вычислено %: C 38,25; H 4,013; F 45,42; N 5,57

Взаимодействие перфторизобутилена с анилином. В раствор 11 *г* (0,12 *мол*) анилина в 50 *мл* эфира пропускался при интенсивном перемешивании ток перфторизобутилена. Затем реакционную смесь отфильтровывали от осадка гидрофторида анилина, эфир отгоняли, остаток обрабатывали холодной разбавленной соляной кислотой и водой и сушили над сульфатом магния. В результате разгонки выделено 11,8 *г* вещества с т. кип. 77—79° (28 *мм*), n_D^{20} 1,4148; d_4^{20} 1,3869; найдено *MR* 49,26; вычислено для $C_{10}F_7H_6N$4F *MR* 49,97

Найдено %: C 43,93; H 2,23; N 5,24
$C_{10}F_7H_6N$. Вычислено %: C 43,98: H 2,21; N 5,13

Вещество с т. кип. 77—79° (28 *мм*) при обработке концентрированной серной кислотой дает анилид α-гидроперфторизомасляной кислоты с т. пл. 168,5—169° (из разбавленного спирта). Смешанная проба с описанным выше образцом не дала депрессии температуры плавления.

Взаимодействие перфторпропилена с диэтиламином

В раствор 40 *г* (0,55 *мол*) безводного диэтиламина в 70 *мл* абсолютного эфира при интенсивном перемешивании в течение 2 *ч* было введено 37 *г* (0,245 *мол*) сухого перфторпропилена. По окончании прибавления реакционную смесь фильтровали от осадка гидрофторида диэтиламина (12 *г*; 0,13 *мол*); эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Основная масса вещества (32 *г*) переходила при 52—52,5° (55 *мм*), (n_D^{20} 1,3550; d_4^{20} 1,2279 *) и представляла собой смесь перфторпропенилдиэтиламина и β-гидроперфторпропилдиэтиламина. Эта смесь чрезвычайно легко разлагается при контакте с воздухом, реагирует с раствором брома в хлористом метилене и легко гидролизуется водой с образованием в качестве единст-

* Удельный вес и коэффициент лучепреломления изменялись от опыта к опыту. Данные элементарного анализа занимают промежуточное положение между теоретическими величинами для перфторпропенилдиэтиламина и α-гидроперфторпропилдиэтиламина.

венного продукта реакции диэтиламида α-гидроперфторпропионовой кислоты с т. кип. 89—90° (22 *мм*); n_D^{20} 1,3910. Литературные данные [1]: т. кип. 89° (22 *мм*); n_D^{20} 1,3910.

Взаимодействие перфторизобутилена с аммиаком

Раствор 25 *г* (0,125 *мол*) перфторизобутилена в 100 *мл* абсолютного эфира при интенсивном перемешивании и охлаждении до —60° в течение 2,5 *ч* насыщался 6 *г* (0,353 *мол*) сухого аммиака. По окончании прибавления аммиака температура смеси медленно доводилась до 0°, после чего к ней добавлялось 20 *мл* воды, и перемешивание продолжалось еще 1,5 *ч*. Затем реакционная смесь промывалась водой, раствором бикарбоната натрия и снова водой и сушилась сульфатом магния. В результате разгонки выделено 4,7 *г* (21%) нитрила α-гидроперфторизомасляной кислоты, т. кип. 64—65° (750 *мм*); n_D^{20} 1,27; d_4^{20} 1,4560. Из остатка в кубе выделено 2,5 *г* (13%) амида α-гидроперфторизомасляной кислоты, т. пл. 154,5—155° (из бензола). Это же соединение получено при действии спиртового раствора хлористого водорода на нитрил α-гидроперфторизомасляной кислоты с последующей обработкой водой, т. пл. 154,5—155° (из бензола).

Найдено %: C 24,69; H 1,59; F 58,47
$C_4F_6H_3NO$. Вычислено %: C 24,63: H 1,55; F 58,44

Оба эти вещества не обнаруживают депрессии точки плавления с образцом, полученным из хлорангидрида α-гидроперфторизомасляной кислоты и аммиака.

Взаимодействие перфторпропилена с аммиаком

В смесь 100 *мл* диоксана и 20 *мл* 30%-ного водного аммиака при охлаждении и перемешивании пропускалось 63 *г* (0,42 *мол*) перфторпропилена. В процессе реакции в колбу периодически добавлялся 30%-ный водный аммиак (3 раза по 10 *мл*). По окончании введения перфторпропилена реакционная смесь быстро перегонялась в хорошо охлаждаемый приемник. Фракция 38—95° выливалась в воду; отделившийся слой тщательно отмывался от диоксана холодной водой и сушился над хлористым кальцием. В результате разгонки выделено 23,8 *г* (46,5%) нитрила α-гидроперфторпропионовой кислоты, т. кип. 40—41° (750 *мм*); n_D^{20} 1,27; d_4^{20} 1,3620.

При обработке нитрила α-гидроперфторпропионовой кислоты спиртовым раствором хлористого водорода с последующим действием воды получен этиловый эфир α-гидроперфторпропионовой кислоты, который при действии водного аммиака преведен в амид α-гидроперфторпропионовой кислоты, т. пл. 58—59°. Смешанная проба с описанным выше образцом плавится без депрессии.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при взаимодействии перфторизобутилена и перфторпропилена со спиртами и аминами наряду с присоединением имеет место замещение винильного атома фтора.

2. Полученные продукты присоединения и замещения подвергнуты ряду превращений с образованием различных производных α-гидроперфторизомасляной и α-гидроперфторпропионовой кислот.

3. Найдено, что взаимодействие перфторизобутилена и перфторпропилена с аммиаком приводит к нитрилам соответственно α-гидроперфторизомасляной и α-гидроперфторпропионовой кислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
19.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Кнунянц, А. И. Щекотихин и А. В. Фокин, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 282.
2. T. J. Brice, J. D. La Zerte, Z. J. Hals, W. H. Pearson, J. Am. Chem. Soc. 75, 2698 (1953).
3. J. O. Hendricks, Ind. Eng. Chem. 45, 1, 99 (1953).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

Я. Л. ГОЛЬДФАРБ и Я. Л. ДАНЮШЕВСКИЙ

СТРОЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ИЗ ТИОФЕНА И 2-ТИОТОЛЕНА В УСЛОВИЯХ ХЛОРМЕТИЛИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИСТОГО ЦИНКА

Согласно данным Блике и Беркхалтер [1] при хлорметилировании тиофена 40%-ным формальдегидом и соляной кислотой наряду с 2-тенилхлоридом образуется ди-(2-тиенил)метан (ДТМ) (I). Последний получается, но уже в качестве основного продукта реакции, и при взаимодействии тиофена с триоксаном, в присутствии плавиковой кислоты [2]; кроме него из возникающей в этих условиях смеси можно выделить небольшое количество вещества состава $C_{14}H_{12}S_3$, которому приписывается [2] строение 2,5-бис-(2-тенил)тиофена (БТТ) (II). С более высоким выходом ди-(2-тиенил)метан образуется при конденсации 2-тенилхлорида с 2-тиениллитием [3].

Ди-(2-тиенил)метан и 2,5-бис-(2-тенил)тиофен представляют интерес как исходные вещества для получения производных алифатического ряда с длинной цепью углеродных атомов [4]. Простой способ синтеза ДТМ описан в настоящем сообщении; он основан на наблюдениях Локка, применившего в качестве конденсирующего средства при хлорметилировании бензола хлористый цинк [5]. В присутствии последнего и соляной кислоты тиофен образует с 35—37%-ным раствором формальдегида при температуре — 7—0° ДТМ с выходом 50—55%. Что получающееся в этих условиях соединение действительно представляет собой ди-(2-тиенил)метан (I), устанавливается тем фактом, что при формилировании N-метилформанилидом в присутствии хлорокиси фосфора оно дает 5-(2-тенил)тиофен-2-альдегид, который при действии никеля Ренея превращается в нормальный дециловый спирт. Кроме того, это подтверждается еще тем, что смесь его с ДТМ, полученным (см. экспериментальную часть) восстановлением ди-2-тиенилкетона [6] по видоизмененному методу Кижнера [7], при плавлении не дает депрессии.

Наряду с ДТМ в наших опытах получилась смесь высококипящих продуктов, из которой, как и при работе с плавиковой кислотой (см. выше), было выделено соединение состава $C_{14}H_{12}S_3$, плавящееся при 37,5—38,5°. По самому способу его образования этому соединению можно было приписать строение (II), однако не как единственно допустимое, так как нельзя было исключить возможность изомеризации, связанной с миграцией тенильного радикала, из — α- в β-положение. Кроме того, следовало иметь в виду и то обстоятельство, что в ДТМ (I), повидимому, являющимся промежуточным соединением при образовании вещества с т. пл. 37,5°—38,5°, β-положения активированы тенильным радикалом, связанным с α-углеродным атомом кольца. Все это в равной мере относится к соединению, описанному как БТТ (II) Кэрнсом, Маккузиком и Вейнмайром [2], которые, принимая для него такое строение, не приводят каких-либо данных для его подтверждения.

Так как все же для вещества с т. пл. 37,5—38,5° оставалось наиболее вероятным строение (II) (БТТ), мы решили для сравнения получить его следующим путем:

(I) + $\xrightarrow{SnCl_4}$ (III) $\xrightarrow{\text{восстан. по Кижнеру}}$ (II)

(IV)

Образование кетона (III) идет с незначительным выходом (10—12%). Попытка достичь увеличения выхода путем применения различных конденсирующих средств, изменения среды, количества хлорного олова, варьирования порядка смешения реагентов и температуры не привели к цели. Безрезультатными остались также опыты ацилирования ДТМ α-тиофенкарбоновой кислотой в присутствии пятиокиси фосфора; вместо ожидаемого кетона в этих условиях получается ангидрид тиофенкарбоновой кислоты.

Из двух возможных строений для кетона (III) и (IV) последнее является мало вероятным, так как, по наблюдениям Хартафа и Козака [8], при ацилировании 2-алкилзамещенных тиофена практически ацильная группа в положение «3» не вступает. При восстановлении кетона (III) получился БТТ (II) с т. пл. 37,5—38°; последний не давал депрессии при плавлении в смеси с упомянутым веществом состава $C_{14}H_{12}S_3$, выделенным наряду с ДТМ в качестве продукта хлорметилирования тиофена в присутствии хлористого цинка. Идентичными оказались также дибромпроизводные, образующиеся при бромировании продукта восстановления кетона III и вещества с т. пл. 37,5—38,5°. Это дибромпроизводное, повидимому, имеет строение 2,5-бис-(5-бром-2-тенил)тиофена.

Таким образом, можно считать установленным, что в выбранных нами условиях хлорметилирования тиофена процесс протекает главным образом в сторону образования 2- и 2,5-замещенных тиофена строения (I) и (II). БТТ, выделенный нами из смеси, дал при гидрогенолизе в присутствии никеля Ренея углеводород $C_{14}H_{30}$, который по всем свойствам оказался идентичным с нормальным тетрадеканом.

2-Метилтиофен в описанных выше условиях образует с 60—66%-ным выходом соединение состава $C_{11}H_{12}S_2$ с т. пл. 38,5—39,5° наряду с высококипящей смесью продуктов, которая ближе не исследовалась. И в данном случае вследствие наличия в исходном алкилтиофене активирующей (метильной) группы и по иным причинам (см. выше) следовало считаться с возможностью образования других, отличных от (VI) структур. Однако, осуществив синтез бис-(5-метил-2-тиенил) метана (VI) по схеме

CH₃–C₄H₂S–COCl + C₄H₃S–CH₃ $\xrightarrow{SnCl_4}$ CH₃–C₄H₂S–CO–C₄H₂S–CH₃ (V) $\xrightarrow{\text{восстав. по Кижнеру}}$ CH₃–C₄H₂S–CH₂–C₄H₂S–CH₃ (VI)

мы убедились, что с ним идентично упомянутое соединение с т. пл. 38,5—39,5°. Таким образом, в охарактеризованных выше условиях хлорметилирования 2-тиотолен реагирует подобно тиофену, т. е. преимущественно своим свободным α-положением. Как видно из сказанного, (II) и (VI) могут быть получены путем восстановления соответствующих кетонов по Кижнеру. Выходы продуктов восстановления были вполне удовлетворительными (50—65%). В свете этих данных для нас стало очевидным, что утверждение шведских исследователей Лефгрена и Тегнера [3], сводящее-

ся к тому, что ди-2-тиенилкетон по Кижнеру не восстанавливается, является ошибочным. Действительно, восстанавливая этот кетон так же, как и кетоны (III) и (V), мы не обнаружили каких-либо отклонений от обычного хода реакции и получили ДТМ с выходом 65%.

Охарактеризованный выше метод синтеза БТТ, сводящийся к восстановлению кетона (III) и использованный нами как путь доказательства строения вещества $C_{14}H_{12}S_3$, в качестве препаративного метода получения БТТ не пригоден ввиду того, что указанный кетон (III) образуется с низким выходом. Более приемлемым является другой способ получения 2,5-бис-(2-тенил)тиофена, заключающийся в конденсации 2-тенилхлорида с литиевым производным ди-(2-тиенил)метана [4]

$$C_4H_3S{-}CH_2{-}C_4H_2S{-}Li + ClCH_2{-}C_4H_3S \rightarrow C_4H_3S{-}CH_2{-}C_4H_2S{-}CH_2{-}C_4H_3S + LiCl$$

В этих условиях БТТ получается с выходом 47%, считая на вошедший в реакцию ди-(2-тиенил)метан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Взаимодействие тиофена с формальдегидом в присутствии соляной кислоты и хлористого цинка. В охлажденную до —10° концентрированную соляную кислоту (82 *мл*) уд. веса 1,19 внесены небольшими порциями при размешивании 108 *г* (0,78 *мол*) безводного хлористого цинка. По растворении последнего и добавлении 100,8 *г* (1,2 *мол*) тиофена в смесь при размешивании и температуре — 7—0° введены в течение 1,5—1¾ *ч* по каплям 75 *г* (0,9 *мол*) 37%-ного раствора формальдегида; размешивание при этой температуре продолжено еще в течение 1 *ч* *. После взбалтывания с 150 *мл* воды реакционная масса проэкстрагирована эфиром; при этом отделилась желтовато-коричневого цвета смолка (~1 *г*) **. Из экстракта, промытого водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия, снова водой и просушенного над хлористым кальцием, отогнан растворитель. Остаток разогнан в вакууме; получены следующие фракции: фр. I, т. кип. 129—135° (10 *мм*), 56,3 *г*; жидкость, кристаллизующаяся при перегонке; фр. II, т. кип. 130—185° (3 *мм*), 0,8 *г*; жидкость, окрашенная в лимонно-желтый цвет; фр. III, перегонялась с небольшим разложением при 185—240° (3 *мм*), 16,5 *г*, n_D^{25} 1,6348; желтого цвета жидкость, густеющая при длительном стоянии; остаток 24,2 *г*, очень вязкая жидкость.

При повторной перегонке фракция I кипела при 131—133° (11 *мм*); получено 54,2 *г* (50,2%) ди-(2-тиенил)метана с т. пл. 44,5—46,5° (из спирта и петролейного эфира). В отдельных случаях выход неперекристаллизованного продукта достигал 55%. Смешанная проба полученного вещества с ди-(2-тиенил)метаном, полученным восстановлением ди-2-тиенилкетона (см. ниже), при плавлении депрессии не дала.

Найдено %:	C 59,95; 60,24;	H 4,55; 4,59;	S 35,27; 35,43
$C_9H_8S_2$. Вычислено %:	C 60,00;	H 4,44;	S 35,55

---

* Иногда после 10—20 *мин* размешивания реакционная смесь застывает и тогда размешивание прекращают.

** При быстром прибавлении формальдегида температура в смеси поднимается выше 0°, при этом выход ди-(2-тиенил)метана уменьшается, а количество образующейся смолы увеличивается, что приводит к трудно разделимым суспензиям. В этом случае к взвеси, отделенной от водного слоя, прибавляют еще эфир и взбалтывают; смола при этом частично коагулирует. Экстракт сливают с осевшей смолы, в делительную воронку, добавляют еще эфир и снова отделяют эфирный экстракт. Этот процесс повторяют несколько раз.

При вторичной перегонке фракция III кипела при 184—187° (2 *мм*); получено 12,5 *г* (~11%) 2,5-*бис*-(2-тенил)тиофена в виде желтого масла (n_D^{25} 1,6344), закристаллизовавшегося при стоянии. При перекристаллизации из смеси н. бутилового спирта + ацетон или метилового спирта + ацетон и затем из петролейного эфира выделен 2,5-бис-(2-тенил)тиофен в виде бесцветного кристаллического вещества, имеющего т. пл. 37,5—38,5°.

Найдено %: C 60,87; 61,13; H 4,36; 4,44; S 34,72; 34,72
$C_{14}H_{12}S_3$. Вычислено %: C 60,86; H 4,35; S 34,78

Найдено: *M* 271,4
Вычислено: *M* 276,43

Смешанная проба последнего с продуктом восстановления 5-(2-тенил)-2-(2-теноил) тиофена при плавлении депрессии не дала.

Бис-(5-метил-2-тиенил) метан. Продукт, полученный в описанных выше условиях из 34 *мл* концентрированной соляной кислоты, 49 *г* (0,5 *мол*) 2-метилтиофена и 31,2 *г* (0,386 *мол*) 37%-ного раствора формальдегида в присутствии 48 *г* (0,35 *мол*) хлористого цинка после соответствующей обработки был разогнан в вакууме (3 *мм*). Получены следующие фракции: фр. I, т. кип. до 128,5°, 0,6 *г*; бесцветная жидкость, почти полностью закристаллизовавшаяся при внесении кристалла *бис*-(5-метил-2-тиенил)метана; фр. II, т. кип. 128,5—133°, 34,1 *г* (65,6%); жидкость, окрашенная в слабо желтый цвет, кристаллизующаяся при стоянии; фр. III, т. кип. 133—200° 0,5 *г*, жидкость, закристаллизовавшаяся при внесении кристалла *бис*-(5-метил-2-тиенил) метана; фр. IV, т. кип. 200—215° (с разложением), 3,6 *г*; жидкость, окрашенная в зеленоватый цвет; остаток 8,7 *г*; окрашенная стекловидная масса. При повторной перегонке фракция II кипела при 116—118° (2 *мм*); получено 31 *г* (60% от теоретич. выхода) бесцветной жидкости, закристаллизовавшейся при стоянии.

После перекристаллизации из спирта *бис*-(5-метил-2-тиенил)метан имел т. пл. 38,5—39,5°. Смешанная проба его с продуктом восстановления *бис*-(5-метил-2-тиенил)кетона (см. ниже), а также с *бис*-(5-метил-2-тиенил) метаном, полученным по способу Эмерсона и Патрика [9], при плавлении депрессии не дала.

Найдено %: C 63,61; 63,44; H 5,68; 5,76; S 30,84; 30,56
$C_{11}H_{12}S_2$. Вычислено %: C 63,44; H 5,77; S 30,77

Восстановление ди-2-тиенилкетона. Смесь 5,82 *г* (0,03 *мол*) ди-2-тиенилкетона, 55 *мл* диэтиленгликоля и 4,5 *мл* (0,09 *мол*) 99%-ного гидразингидрата нагрета с обратным холодильником до 130°. По охлаждении прибавлено 6 *г* (0,10 *мол*) едкого кали; смесь кипятилась в течение 1 *ч* с обратным холодильником. После этого при температуре 195—200° отогнана вода и избыток гидразингидрата и затем смесь вновь кипятилась в течение 3 *ч* с обратным холодильником. Охлажденный раствор разбавлен 75 *мл* воды и проэкстрагирован эфиром. Этот экстракт объединен с экстрактом из водного отгона (см. выше). После взбалтывания с 6*N*, соляной кислотой, водой, 10%-ным раствором соды, снова водой и сушки над хлористым кальцием из экстракта отогнан растворитель. Остаток разогнан в вакууме. Выделены 3,5 *г* (65% от теорет.) сырого ди-2-(тиенил)-метана, т. кип. 133—135,5° (12 *мм*), температура плавления после перекристаллизации из спирта и петролейного эфира 46—47,5°. Смесь этого вещества с ди-(2-тиенил)метаном, полученным при взаимодействии тиофена с формальдегидом в присутствии соляной кислоты и хлористого цинка, расплавилась при 45—47°.

Найдено %: C 60,00; 60,20; H 4,48; 4,33; S 35,80; 36,09
$C_9H_8S_2$. Вычислено %: C 60,00; H 4,44; S 35,55

Восстановление бис-(5-метил-2-тиенил)-кетона в бис-(5-метил-2-тиенил)метан. Смешаны 5,55 *г* бис-(5-метил-2-тиенил)кетона, 5,6 *г* едкого кали, 60 *мл* диэтиленгликоля и 5 *мл* 99%-ного гидразингидрата. Продукт, полученный после кипячения и последующей обработки (см. предшествующий опыт), был разогнан в вакууме (5 *мм*). Выделены 3,2 *г* (62%) бис-(5-метил-2-тиенил)метана, т .кип. 128,5—132°; т. пл. 38,5—39,5° (из спирта).

Найдено %: С 63,34; 63,23; Н 5,74; 5,82; S 30,90; 30,97
$C_{11}H_{12}S_2$. Вычислено %: С 63,43; Н 5,77; S 30,77

Смесь этого вещества с бис-(5-метил-2-тиенил)метаном, полученным при взаимодействии 2-метилтиофена с формальдегидом в присутствии соляной кислоты и хлористого цинка, расплавилась при той же температуре.

Восстановление 5-(2-тенил)-2-(2-теноил)тиофена в 2,5-бис-(2-тенил)тиофен. Продукт, полученный действием 1 *мл* 99%-ного гидразингидрата на 1,5 *г* 5-(2-тенил)-2-(2-теноил)тиофена в 16 *мл* диэтиленгликоля в присутствии 1 *г* едкого кали, был перегнан в вакууме (3 *мм*). Получено 0,72 *г* (выход 50,5%) 2,5-бис-(2-тенил)тиофена; т. кип. 192—195°; т. пл. 37,5—38° (из бутанола)

Найдено %: С 61,07; 61,28; Н 4,23; 4,36; S 34,84; 34,64
$C_{14}H_{12}S_3$. Вычислено %: С 60,86; Н 4,35 S 34,78

Смешанная проба этого вещества с 2,5-бис-(2-тенил)тиофеном, полученным в условиях хлорметилирования тиофена в присутствии хлористого цинка, при плавлении депресси не дала.

Синтез 5-(2-тенил)тиофен-2-альдегида. В четырехгорлую колбу, снабженную ртутным затвором, мешалкой, термометром, капельной воронкой и хлоркальциевой трубкой, введена смесь 31,6 *г* (0,234 *мол*) свежеперегнанного N-метилформанилида и 35,92 *г* (0,234 *мол*) хлорокиси фосфора. Через 30 *мин* туда же в течение 1 *ч* — так, чтобы температура не превышала 25—35°, был добавлен раствор 32,4 *г* (0,18 *мол*) ди(2-тиенил)метана в 40 *мл* сухого толуола. После дополнительного двухчасового размешивания при указанной температуре смесь была оставлена до следующего дня, затем она была вылита в смесь 85 *г* раздробленного льда и 95 *мл* воды. Разбавленная реакционная масса трижды (по 200 *мл*) проэкстрагирована эфиром и 1 раз толуолом (75 *мл*). Эфиротолуольная вытяжка промыта 3 раза 10%-ным раствором соляной кислоты, несколько раз насыщенным раствором бикарбоната натрия и водой. После сушки над прокаленным сернокислым магнием из эфиротолуольного раствора отогнан растворитель. Остаток — жидкость темнокрасного цвета — разогнан в вакууме. Получены следующие фракции: фр. I, т. кип. 122—152° (11 *мм*), 8 *г*; жидкость, закристаллизовавшаяся при внесении кристалла ди-(2-тиенил)метана; фр. II т. кип. 135—157° (3 *мм*), 1,1 *г*; жидкость не кристаллизуется при внесении ди-(2-тиенил)метана; фр. III, т. кип. 158—162° (3 *мм*), 19 *г*; n_D^{20} 1,6425; масло, окрашенное в красный цвет. Остаток в колбе — 4,7 *г* смолы.

При повторной перегонке фракции III выделено 18 *г* масла, т. кип. 156—159° (3 *мм*), n_D^{20} 1,6422, закристаллизовавшееся при стоянии. После перекристаллизации из абсолютного метанола получен 5-(2-тенил)тиофен-2-альдегид с т. пл. 33—34°

Найдено %: С 58,07; 58,09; Н 3,94; 3,74; S 30,86; 30,64
$C_{10}H_8OS_2$. Вычислено %: С 57,69; Н 3,84; S 30,77

Смесь фракций I и II повторно разогнана в вакууме. Получено не вошедшего в реакцию 7,3 *г* (22,5%) ди-(2-тиенил)метана, т. кип. 122—130° (10 *мм*). Выход 5-(2-тенил)тиофен-2-альдегида составляет 48%, считая на исходный или 63%, считая на вошедший в реакцию ди-(2-тиенил)ме-

тан. Семикарбазон указанного альдегида после перекристаллизации из спирта плавился при 207—209°.

Найдено %: N 15,90; 15,77
$C_{11}H_{11}ON_3S_2$ Вычислено %: N 15,85

Оксим имеет т. пл. 93,5—95° (из разбавленного спирта)

Найдено %: N 6,21; 6,09
$C_{10}H_9ONS_2$. Вычислено %: N 6,28

Получение 5-(2-тенил)-2-(2-теноил)тиофена. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой с ртутным затвором, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и капельной воронкой, помещены раствор 12,6 *г* (0,07 *мол*) ди-(2-тиенил)метана в 150 *мл* бензола и 10,3 *г* (0,07 *мол*) хлорангидрида 2-тиофенкарбоновой кислоты. При 0° в течение 30 *мин* при размешивании по каплям введены 18,2 *г* (0,07 *мол*) хлорного олова. Смесь потемнела и на стенках сосуда появилась смола. Размешивание продолжалось еще 1 *ч* при комнатной температуре, затем к содержимому колбы было добавлено 150 *мл* 10%-ного водного раствора соляной кислоты. После трехчасового размешивания и удаления жидкой части оставшаяся смола дополнительно встряхивалась несколько раз при нагревании с новыми порциями бензола и соляной кислоты, однако количество смолы при этом заметно не уменьшилось. Бензольные вытяжки были объединены, промыты водой, насыщенным раствором бикарбоната натрия, снова водой, просушены над хлористым кальцием; растворитель отогнан и остаток разогнан в вакууме (3 *мм*). Получены следующие фракции: фр. I, т. кип. 101—102°, 1 *г*; жидкость, закристаллизовавшаяся при внесении ди-(2-тиенил) метана; фр. II, т. кип. 232—235° 2,4 *г*; масло желтого цвета, закристаллизовавшееся при перегонке; остаток 8,3 *г* смолы.

Продукт из фракции II после неоднократной перекристаллизации из метилового и этилового спирта расплавился при 104,5—105,5°.

Найдено %: C 57,92; 57,81; H 3,27; 3,31
$C_{14}H_{10}OS_3$. Вычислено %: C 57,93; H 3,44

Найдено: *M* 281,5 (криоскопически)
Вычислено: *M* 290

Выход сырого 5-(2-тенил)-2-(2-теноил) тиофена ~12% от теорет.

Востановительное обессеривание 5-(2-тенил)тиофен-2-альдегида — получение нормального децилового спирта. 10,4 *г* (0,05 *мол*) 5-(2-тенил)тиофен-2-альдегида, 750 *мл* этилового спирта и 100 *г* скелетно-никелевого катализатора * нагревались при размешивании в течение 3,5 *ч* на кипящей водяной бане с обратным холодильником. После 16 *ч* отстаивания спиртовой раствор слит и катализатор трижды обработан при размешивании тремя порциями по 200 *мл* горячего этилового спирта, а затем отделен фильтрованием. Из спиртового раствора отогнан спирт. К остатку добавлено ~150 *мл* воды. Смесь проэкстрагирована хлороформом и просушена над сернокислым магнием. Остаток после отгонки хлороформа перегнан в вакууме: фр. I, т. кип. 115—117° (13—14 *мм*) 3,2 *г* (35,4%) — бесцветная с приятным запахом жидкость, кристаллизующаяся при сильном охлаждении; n_D^{20} 1,4380; d_4^{20} 0,8326; найдено *MR* 49,87; вычислено *MR* 49,90.

Найдено %: C 75,91; 75,70; H 13,72; 13,59
$C_{10}H_{22}O$. Вычислено %: C 75,96; H 13,98

Остаток 1,2 *г*, вязкая масса.

---

* Катализатор приготовлен из 30%-ного никель-алюминиевого сплава по методу Биллик и Адкинс [10] с тем отличием, что обработка его водой производилась не в атмосфере водорода и промывка спиртом — без центрифугирования.

Фенилуретан, полученный из фракции I после перекристаллизации из 95%-ного этилового спирта, плавился при 58,5—59,5°.

Найдено %: C 73,41; 73,67; H 9,78; 9,87; N 5,13; 5,31
$C_{17}H_{27}O_2N$. Вычислено %: C 73,65; H 9,74; N 5,05

Смешанная проба его с фенилуретаном, полученным из заведомого образца н. децилового спирта, при плавлении не дала депрессии. Согласно литературным данным [11], этот уретан имеет т. пл. 59,6°.

Восстановительное обессеривание 2,5-бис-(2-тенил)тиофена — получение нормального тетрадекана. Продукт гидрогенолиза 9,66 *г* (0,035 *мол*) неперекристаллизованного 2,5-бис-(2-тенил)тиофена. 100 *г* никеля Ренея в 750 *мл* этилового спирта был разогнан в вакууме: фр. I, т. кип. 114—118° (10 *мм*) 4,1 *г* (59,2%) n_D^{20} 1,4310; бесцветная жидкость, кристаллизующаяся при сильном охлаждении.

Найдено %: C 84,75; 85,01; H 15,13; 15,19
$C_{14}H_{30}$. Вычислено %: C 84,85; H 15,15

Фр. II, т. кип. 185—205° (3 *мм*); 0,75 *г*; масло, окрашенное в желтый цвет, кристаллизующееся в отводе; остаток в колбе 0,3 *г* мало подвижная желтого цвета масса

При повторной перегонке фракции I выделено:
фр. Iа, т. кип. 109—115° (11 *мм*); 0,67 *г* n_D^{20} 1,4291
фр. Iб, т. кип. 115—118° (11 *мм*) 3,1; n_D^{20} 1,4301 d_4^{20} 0,7646, найдено *MR* 67,03; вычислено *MR* 66,85.

При перекристаллизации продукта фракции II из спирта получено не содержащее серу кристаллическое вещество, имеющее растянутую температура плавления: при 45° смокает; 49,5° начало и 57° конец плавления.

Найдено %: C 85,38; 85,56; H 14,72; 14,72

Это вещество, повидимому, состоит из смеси твердых высокомолекулярных углеводородов.

Бромирование 2,5-бис-(2-тенил)тиофена. В смесь 8;28 *г* (0;03 *мол*) 2,5-бис-(2-тенил)тиофена, полученного при хлорметилировании тиофена (см. выше), 130 *мл* бензола и 130 *мл* концентрированной соляной кислоты, охлажденную до +5 +7°, введено по каплям в течение ~ 2 *ч* при размешивании 253 *мл* 0,522 *N* раствора бромидброматной смеси. После дополнительного трехчасового размешивания при той же температуре и отделения органического слоя водная часть была проэкстрагирована бензолом. Органический слой объединен с экстрактом, промыт водой, 10%-ным раствором едкого натра, насыщенным раствором тиосульфата, снова водой и оставлен стоять над твердым едким кали. Остаток после удаления растворителя, представлявший собой темную, твердую, смолистую массу, кипятился со спиртом и активированным углем. Из спиртового раствора выделены 6 *г* (46%) кристаллического вещества, окрашенного в слабо желтый цвет, плавящегося после повторных перекристаллизаций из спирта при 59—60°

Найдено %: C 38,83; 39,00; H 2,24; 2,38
$C_{14}H_{10}Br_2S_3$. Вычислено %: C 38,71; H 2,33

Бромирование продукта восстановления 5-(2-тенил)-2-(2-теноил)тиофена проводилось в описанных в предшествующем опыте условиях. Из 0,35 *г* продукта восстановления в 6 *мл* бензола, 6 *мл* концентрированной соляной кислоты и 10,4 *мл* 0,5161 *N* раствора бромидброматной смеси после перекристаллизации из спирта в присутствии активированного угля получены 0,08 *г* кристаллического вещества с т. пл. 58—59°

Найдено %: C 38,96; 38,84; H 2,36; 2,35
$C_{14}H_{10}Br_2S_3$. Вычислено %: C 38,71; H 2,33

Смешанная проба этого вещества с дибромидом, полученного бромированием 2,5-бис-(2-тенил)тиофена, при плавлении депрессии не дала.

Получение бис-(5-метил-2-тиенил)кетона [12]. К охлажденной смеси 9,4 *г* (0,0583 *мол*) хлорангидрида 5-метил-2-тиофенкарбоновой кислоты, 5,72 *г* (0,583 *мол*) 2-метилтиофена и 60 *мл* сухого бензола при —2 ÷ 0° и сильном размешивании прибавлен в течение 40 *мин* раствор 6,8 *мл* (0,0583 *мол*) хлорного олова в 7 *мл* бензола.

После 1 *ч* размешивания (без внешнего охлаждения) смесь обрабатывалась 10%-ным водным раствором соляной кислоты. Водный слой проэкстрагирован бензолом. Из бензольного раствора, промытого водой и высушенного хлористым кальцием, отогнан бензол. Остаток перегнан в вакууме. Получено 11,38 *г* (88%) бис-(5-метил-2-тиенил)кетона, т. кип. 212—214° (13 *мм*), плавящегося после перекристаллизации из разбавленного метанола при 48—49° (по литературным данным [13] т. пл. этого кетона 53°)

Найдено %: C 59,63; 59,42; H 4,48; 4,46
$C_{11}H_{10}S_2$. Вычислено %: C 59,46; H 4,5

Получение 2,5-бис-(2-тенил)тиофена (опыт проводился в атмосфере азота). К раствору 22 *г* (0,122 *мол*) ди-2-тиенилметана в 160 *мл* абсолютного эфира, защищенному от влаги воздуха, при —3—0° было прибавлено в течение 40 *мин* 153 *мл* 0,65 *N* эфирного раствора бутиллития (0,1 *мол*). Содержимое колбы размешивалось еще 20 *мин*, затем в смесь при —2—0° в течение 70 *мин* был введен раствор 14,2 *г* (0,107 *мол*) тенилхлорида в 60 *мл* сухого эфира. После 15-часовой выдержки при комнатной температуре и 6-часового кипячения на водяной бане с обратным холодильником смесь была разложена 100 *мл* воды. Эфирный слой отделен, промыт водой и высушен над хлористым кальцием. Остаток после удаления эфира был разогнан в вакууме. Получены следующие фракции: фр. I, т. кип. 60—120° (24 *мм*) 2,34 *г*; жидкость желтого цвета с едким запахом; фр. II, т. кип. 95—190° (12—13 *мм*) 10,9 *г* жидкость желтого цвета, частично закристаллизовавшаяся при стоянии; фр. III, т. кип. 192—215° (4 *мм*) 12 *г* желто-коричневой жидкости, кристаллизующейся при охлаждении; остаток в колбе 6,64 *г* красновато-коричневой густой жидкости.

Повторной перегонкой из фракции II выделен не вошедший в реакцию ди-2-тиенилметан (7 *г*) с т. кип. 128—135° (12 *мм*) и 0,82 *г* 2,5-бис-(2-тенил)тиофена с т. кип. 188—193° (3 *мм*).

При вторичной перегонке фракция III кипела при 188—192° (3 *мм*); получено 10,07 *г* 2,5-бис-(2-тенил)тиофена в виде желтоватого масла, кристаллизующегося при стоянии. Всего получено 2,5-бис-(2-тенил)тиофена 10,9 *г* (47%, считая на вошедший в реакцию ди-2-тиенилметан). После перекристаллизации из смеси нормального бутилового спирта и ацетона, а затем из петролейного эфира выделены бесцветные кристаллы с т. пл. 37,2—38,2°.

Найдено %: C 60,78; 60,71; H 4,46; 4,46; S 34,65; 34,80
$C_{14}H_{12}S_3$. Вычислено %: C 60,86; H 4,35; S 34,78

Найдено: *M* 265
Вычислено: *M* 276,43

Смешанная проба данного продукта с 2,5-бис-(2-тенил)тиофеном, полученным, при хлорметилировании тиофена в присутствии хлористого цинка (см. выше), при плавлении депрессии не дала (расплавилась при 37,5—38,5°).

ВЫВОДЫ

1. Описан доступный метод получения ди-(2-тиенил)метана и бис-(5-метил-2-тиенил)метана.

2. Показано, что продукт состава $C_{14}H_{12}S_3$, образующийся наряду с ди-(2-тиенил)метаном в условиях хлорметилирования тиофена, представляет собой 2,5-бис-(2-тенил)тиофен.

3. Показано, что вопреки литературным данным ди-2-тиенилкетон восстанавливается по Кижнеру.

4. Путем гидрогенолиза из 2,5-бис-(2-тенил) тиофена получен нормальный тетрадекан и из 5-(2-тенил)тиофен-2-альдегида — нормальный дециловый спирт.

5. Разработан способ получения 2,5-бис-(2-тенил)тиофена.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
1.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. F. F. Blicke, J. H. Burckhalter, J. Am. Chem. Soc. **64**, 477 (1942).
2. T. Cairns, B. McKusick, V. Weinmayr, J. Am. Chem. Soc. 73, 1270 (1951).
3. N. Löfgren, C. Tegner, Acta Chem. Scand. **6**, 1020 (1952); швед. пат. 138064; Chem. Abstr. **48**, 2117a (1954).
4. Я. Л. Гольдфарб и М. Л. Кирмалова, Изв. АН СССР, ОХН **1955**, 570; ЖОХ **25**, 1373 (1955).
5. G. Lock, Ber. **74**, 1568 (1941).
6. H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc. **69**, 3098 (1947).
7. H. Minlon, J. Am. Chem. Soc. **68**, 2487 (1946); **71**, 3301 (1949).
8. H. Hartough, A. Kosak, J. Am. Chem. Soc. **69**, 3093 (1947).
9. W. Emerson, T. Patric, J. Org. Chem. **14**, 790 (1949).
10. Г. Биллик и Г. Адкинс, Синтезы органических препаратов, ИЛ, М., 1953, 4, стр. 349.
11. G. Komppa, J. Talvitic, J. prakt, chem. (2) **135**, 202 (1932).
12. Сравн. Г. Л. Стадников и Я. Л. Гольдфарб, Ber. **61**, 2341 (1928).
13. Ng. Ph. Buu—Hoi и Ngujen—Hoan, Rec. Trav. Chim. **68**, 29 (1949).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

И. Н. НАЗАРОВ и В. Ф. РЯБЧЕНКО

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 177. КОНДЕНСАЦИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ И ЖИРНОАРОМАТИЧЕСКИХ КЕТОНОВ С АЦЕТИЛЕНОМ ПОД ДАВЛЕНИЕМ. III

В предыдущих сообщениях [1] мы описали новый метод синтеза ацетиленовых спиртов путем конденсации в присутствии порошкообразного едкого кали альдегидов и кетонов с ацетиленом под давлением. Этот метод позволяет легко и быстро осуществлять конденсацию самых разнообразных альдегидов и кетонов с ацетиленом и таким образом получать соответствующие ацетиленовые спирты в большинстве случаев почти с теоретическими выходами. Представляло большой интерес применить этот метод также для получения ацетиленовых спиртов с ароматическими радикалами.

Попытки многих исследователей [2—4] осуществить конденсацию ацетилена с ароматическими и жирноароматическими кетонами с целью получения соответствующих ацетиленовых спиртов в большинстве случаев не давали удовлетворительных результатов, и эти спирты оставались очень труднодоступными. Указанную конденсацию при атмосферном давлении ацетилена удалось удовлетворительно осуществить лишь с *p*-толилкетонами и получить соответствующие ацетиленовые спирты с выходом $\sim 70\%$ [5]. Между тем разработка достаточно простого метода синтеза разнообразных ацетиленовых спиртов с ароматическими радикалами может иметь большое значение для дальнейшего развития органического синтеза на основе ацетилена. Поэтому мы решили тщательно исследовать конденсацию ацетилена с ароматическими и жирноароматическими кетонами, применив разработанный нами метод проведения этой реакции под давлением ацетилена.

Оказалось, что ароматические и жирноароматические кетоны типа бензофенона и ацетофенона, под влиянием порошкообразного едкого кали при комнатной температуре, легко вступают в конденсацию с ацетиленом под давлением 5—10 *атм* и дают соответствующие третичные ацетиленовые спирты с выходами выше 90%:

$$\begin{matrix}R\\ \\Ar\end{matrix}\!\!>\!CO + CH\equiv CH \xrightarrow[KOH]{5-10\ атм,\ 15-20^\circ} \begin{matrix}R\\ \\Ar\end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{\underset{}{C}}-C\equiv CH$$

$$\begin{matrix}Ar\\ \\Ar\end{matrix}\!\!>\!CO + CH\equiv CH \xrightarrow[KOH]{5-10\ атм,\ 15-20^\circ} \begin{matrix}Ar\\ \\Ar\end{matrix}\!\!>\!\overset{OH}{\underset{}{C}}-C\equiv CH$$

R — алкил; Ar — арил.

Для успешного проведения этих конденсаций кроме давления ацетилена требуется значительный избыток едкого кали (2—3 *мол*), а также более длительное перемешивание реакционной массы (4—6 *ч*), в то время как алифатические, алициклические и гетероциклические кетоны быстро

и почти нацело конденсируются с ацетиленом под давлением в присутствии эквивалентного количества едкого кали.

Как уже было отмечено раньше [1], выход ацетиленового спирта заметно повышается при добавлении к реакционной массе небольшого количества алифатических спиртов (этанола), служащих переносчиком ионов калия при металлорганическом механизме этой конденсации:

$$ROH + KOH \rightleftarrows ROK + H_2O;$$
$$ROK + CH \equiv CH \rightleftarrows CH \equiv CK + ROH.$$

В случае неполной конденсации непрореагировавший кетон почти полностью возвращается обратно. Избыток едкого кали вместе с давлением ацетилена повышает концентрацию в реакционной смеси ацетиленида калия, чем и обеспечиваются условия для завершения реакции. Таким образом нами были получены следующие ацетиленовые спирты:

$$C_6H_5-C(CH_3)(OH)-C \equiv CHCH_3 \quad (I)$$
$$-C_6H_4-C(CH_3)(OH)-C \equiv CH \quad (II)$$
$$CH_3O-C_6H_4-C(CH_3)(OH)-C \equiv CH \quad (III)$$
$$Cl-C_6H_4-C(CH_3)(OH)-C \equiv CH \quad (IV)$$
$$Cl_2C_6H_3-C(CH_3)(OH)-C \equiv CH \quad (V)$$
$$Br-C_6H_4-C(CH_3)(OH)-C \equiv CH \quad (VI)$$
$$C_6H_5-C(C_2H_5)(OH)-C \equiv CH \quad (VII)$$
$$(C_6H_5)_2C(OH)-C \equiv CH \quad (VIII)$$

При селективном гидрировании [6] полученных ацетиленовых спиртов в присутствии Pd-катализатора почти количественно получаются соответствующие виниловые спирты (IX), при дегидратации которых образуются 2-арилбутадиены (X):

$$CH_3-C(Ar)(OH)-C \equiv CH \xrightarrow{H_2,\ Pd} CH_3-C(Ar)(OH)-CH=CH_2 \;(IX) \rightarrow CH_2=C(Ar)-CH=CH_2 \;(X)$$

Метиларилвинилкарбинолы легко отщепляют воду под влиянием различных дегидратирующих агентов (бисульфат калия, *p*-толуолсульфокислота, окись алюминия, сернокислый магний и др.), а образующиеся при этом 2-арилбутадиены чрезвычайно легко полимеризуются, что затрудняет их выделение. Наибольший выход 2-арилбутадиенов (~80%) был получен при перегонке метиларилвинилкарбинолов в вакууме в присутствии небольших количеств порошкообразного бисульфата калия (0,1—1%) или при пропускании этих карбинолов, разбавленных водой, над окисью алюминия при температуре 240—280° в небольшом вакууме. Во всех случаях полезно проводить дегидратацию в атмосфере азота, а образующиеся 2-арилбутадиены по возможности быстро удалять из реакционной зоны, чтобы избежать образования полимеров (димеров). Некоторые дегидра-

тирующие агенты, как, например, *p*-толуолсульфокислота, вызывают очень сильную полимеризацию 2-арилбутадиенов и по этой причине являются мало пригодными для дегидратации метиларилвинилкарбинолов.

Из исследованных нами 2-арилбутадиенов наиболее быстро полимеризуется 2-*p*-метоксифенилбутадиен, получение которого представляет наибольшие затруднения. Диеновые свойства 2-арилбутадиенов выражены настолько сильно, что они уже при комнатной температуре (при хранении) довольно быстро превращаются в димеры, а с малеиновым ангидридом чрезвычайно легко конденсируются в соответствующие аддукты (XI):

CH — CO, CH — CO >O → CO, CO >O; Ar; Ar

(XI)

Ar = C_6H_5, *p*-$CH_3OC_6H_4$, *p*-ClC_6H_4.

Вместо 2-арилбутадиенов в диеновые конденсации можно брать непосредственно метиларилвинилкарбинолы, которые могут дегидратироваться уже в условиях диенового синтеза. Так, например, при нагревании метил-*p*-метоксифенилвинилкарбинола с малеиновым ангидридом в кипящем ксилоле в течение 20—25 *мин* образуется соответствующий аддукт 2-*p*-метоксифенилбутадиена с выходом 60%:

CH_2=CH, *p*-$CH_3OC_6H_4$—C(OH)(CH_3) + CH — CO, CH — CO >O —(Ксилол, 120°)→ *p*-$CH_3OC_6H_4$— CO, CO >O

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Замещенные ацетофеноны получались по методу Фриделя — Крафтса из соответствующих замещенных бензолов и уксусного ангидрида в присутствии хлористого алюминия. Конденсация жирноароматических и ароматических кетонов с ацетиленом под давлением проводилась в стальном реакторе, как описано в предыдущем сообщении [1].

Конденсация ацетилена с ацетофеноном

Смесь 470 *г* порошкообразного едкого кали, 15 *мл* этанола и 1600 *мл* сухого эфира насыщена ацетиленом при температуре 15° и давлении 8 *атм*. В течение 90 *мин* в реактор введено 360 *г* ацетофенона и затем перемешивание реакционной массы в указанных условиях продолжалось еще 4 *ч*. Давление ацетилена было спущено, в реактор добавлено 900 *мл* воды, и после тщательного перемешивания водно-щелочной слой отделен. Эфирный раствор насыщен углекислотой, высушен поташом, и продукт разогнан в вакууме. Получено 398 *г* чистого метилфенилэтинилкарбинола (1) с т. кип. 82—83° (4 *мм*); т. пл. 49° [7]; выход 91%.

Найдено %: C 82,00; 82,06; H 6,94; 7,05
$C_{10}H_{10}O$. Вычислено %: C 82,05; H 6,85

Из этого опыта было выделено также 5 *г* исходного ацетофенона и 20 *г* ацетиленового гликоля. Описанную конденсацию под влиянием амида натрия проводил Карозерс [2], который получил метилфенилэтинилкарбинол (1) с выходом всего ~ 2%

Конденсация ацетилена с *p*-метилацетофеноном

Смесь 200 *г* порошкообразного едкого кали, 400 *мл* эфира и 4 *мл* этанола насыщена ацетиленом при температуре 30° и давлении 10 *атм*. В течение 70 *мин* в реактор введено 110 *г* *p*-метилацетофенона в 100 *мл* эфира, и перемешивание продолжалось дополнительно 5 *ч*. После обычной обработки получено 104 *г* 3-*p*-толил-1-бутин-3-ола (II) с т. кип. 103—104° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5304; d_4^{20} 1,0081; найдено *MR* 49,03; вычислено MR 48,92.

Найдено %: C 82,42; 82,23; H 7,56; 7,61
$C_{11}H_{12}O$. Вычислено %: C 82,50; H 7,50

Выделено также 3,4 *г* ацетиленового гликоля и 16 *г* исходного *p*-метилацетофенона. Выход ацетиленового спирта (II) 80% на введенный и 93% на прореагировавший *p*-метилацетофенон. При конденсации ацетилена с *p*-метилацетофеноном под влиянием едкого кали без давления, как показала Лебедева [5], образуется ацетиленовой спирт (II) с выходом 5%.

Конденсация ацетилена с *p*-метоксиацетофеноном

Смесь 200 *г* порошкообразного едкого кали, 350 *мл* эфира и 3 *мл* этанола насыщена ацетиленом при температуре 25° и давлении 10 *атм*. В течение 80 *мин* в реактор введено 110 *г* *p*-метоксиацетофенона, и перемешивание продолжалось еще 4 *ч*. После обычной обработки получено 110 *г* (86%) 3-*p*-метоксифенил-1-бутин-3-ола (III) с. т. кип. 108—109° (1 *мм*); т. пл. 35° (из петролейного эфира); n_D^{20} 1,5440, d_4^{20} 1,0869; найдено *MR* 50,81; вычислено *MR* 50,58.

Найдено %: C 74,76; 74,94; H 6,92; 6,93
$C_{11}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 75,00; H 6,87

Получено также 1,6 *г* ацетиленового гликоля.

Конденсация ацетилена с *p*-хлорацетофеноном

Смесь 200 *г* порошкообразного едкого кали, 400 *мл* эфира и 4 *мл* этанола насыщена ацетиленом при температуре 20° и давлении 10 *атм*. В течение 80 *мин* в реактор введено 110 *г* *p*-хлорацетофенона в 100 *мл* эфира, и перемешивание продолжалось дополнительно 4 *ч*. После обычной обработки получено 122 *г* (95,5%) чистого 3-*p*-хлорфенил-1-бутин-3-ола (IV) с т. кип. 113—114° (5 *мм*); n_D^{20} 1,5460 [8]; т. пл. 43° (из изооктана).

Найдено %: C 65,50; 65,53; H 5,20; 5,23; Cl 19,53; 19,41
$C_{10}H_9OCl$. Вычислено %: C 65,80; H 5,00; Cl 19,66

Конденсация ацетилена с 3,4-дихлорацетофеноном

Смесь 180 *г* порошкообразного едкого кали, 400 *мл* эфира и 4 *мл* этанола насыщена ацетиленом при температуре 25° и давлении 10 *атм*. В течение 80 *мин* в реактор введено 95 *г* 3,5-дихлорацетофенона в 100 *мл* эфира и перемешивание продолжалось еще 5 *ч*. После обычной обработки получено 98 *г* метил-3,4-дихлорфенилэтинилкарбинола (V) с т. кип. 122—123° (3 *мм*); 1,5620; т. пл. 112°

Найдено %: C 55,86; 55,98; H 3,84; 3,78; Cl 32,98; 32,98
$C_{10}H_8OCl_2$. Вычислено %: C 55,80; H 3,72; Cl 32,71

Выделено также 2 *г* ацетиленового гликоля и 4,1 *г* исходного 3,4-дихлорацетофенона. Выход ацетиленового спирта (V) 91% на введенный и 96% на прореагировавший 3,4-дихлорацетофенон.

Конденсация ацетилена с *p*-бромацетофеноном

Смесь 100 *г* порошкообразного едкого кали, 350 *мл* эфира и 3 *мл* этанола насыщена ацетиленом при температуре 20° и давлении 10 *атм*. В течение 90 *мин* в реактор введено 50 *г* *p*-бромацетофенона в 50 *мл* эфира, и перемешивание продолжалось дополнительно 5 *ч*. Получено 45 *г* 3-*p*-бромфенил-1-бутин-3-ола (VI) с т. кип. 120—121° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5720; т. пл. 41—42° (из изооктана).

Найдено %: Br 35,95; 35,86; C 53,25; 53,12; H 4,02; 3,97
$C_{10}H_9OBr$. Вычислено %: Br 35,56; C 53,33; H 4,00

Получено также 0,8 *г* ацетиленового гликоля и 7 *г* исходного кетона. Выход ацетиленового спирта (VI) 80% на введенный и 92% на прореагировавший *p*-бромацетофенон.

Конденсация ацетилена с пропиофеноном

Смесь 200 *г* порошкообразного едкого кали, 400 *мл* эфира и 4 *мл* этанола насыщена ацетиленом при температуре 25° и давлении 10 *атм*. В течение 80 *мин* в реактор введено 120 *г* пропиофенона в 100 *мл* эфира, и перемешивание продолжалось дополнительно 5 *ч*. После обычной обработки получено 122 *г* 3-фенил-1-пентин-3-ола (VII) с т. кип. 86—87° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5302; т. пл. 34° [9].

Найдено %: C 82,57; 82,59; H 7,47; 7,54
$C_{11}H_{12}O$. Вычислено %: C 82,50; H 7,50

Выделено также 0,8 *г* ацетиленового гликоля и 5 *г* исходного пропиофенона. Выход ацетиленового спирта (VII) 85% на введенный и 89% на прореагировавший пропиофенон.

Конденсация ацетилена с бензофеноном

Смесь 120 *г* порошкообразного едкого кали, 250 *мл* эфира и 5 *мл* этанола насыщена ацетиленом при температуре 10° и давлении 9 *атм*. В течение 85 *мин* в реактор введено 91 *г* бензофенона в 100 *мл* эфира, и перемешивание продолжалось еще 5 *ч*. После обычной обработки выделено 97,5 *г* чистого дифенилэтинилкарбинола (VIII) с т. кип. 125—126° (1*мм*); т. пл. 43—44° [10]; выход 93,5%.

Найдено %: C 86,29; 85,92; H 5,90; 5,78
$C_{15}H_{12}O$. Вычислено %: C 86,45; H 5,79

По данным Захаровой [4] конденсация ацетилена с бензофеноном в присутствии едкого кали без давления дает дифенилэтинилкарбинол (VIII) с выходом 30—40%, однако выделить его из смеси с исходным бензофеноном и тетрафенилбутиндиолом весьма затруднительно. При исчерпывающем гидрировании с Pt-катализатором дифенилэтинилкарбинол (30 *г*) поглощает теоретическое количество водорода (6,6 *л*) и дает с количественным выходом дифенилэтилкарбинол с т. пл. 94—95°.

Метилфенилвинилкарбинол (IX, Ar = C_6H_5)

128,5 *г* метилфенилэтинилкарбинола (1) (т. пл. 49°) в растворе 150 *мл* сухого метанола гидрировались в присутствии Pd-катализатора [11], нанесенного на углекислом кальции (5% Pd). После поглощения одного моля водорода (20,8 *л*) гидрирование было прервано. Селективность гидрирования проверялась по ацетиленовой пробе с аммиачным раствором азотнокислого серебра (в спирте), чувствительность которой не ниже 0,5%. В случае чистого ацетиленового спирта ацетиленовая проба

становится отрицательной лишь тогда, когда поглотится точно один моль водорода. По окончании гидрирования катализатор был отфильтрован, метанол отогнан и продукт перегнан в вакууме. Получено 128 *г* метилфенилвинилкарбинола (IX, Ar = C_6H_5), т. кип. 87—88° (6 мм); n_D^{20} 1,5344 [12].

Найдено %: C 81,08; 81,28; H 8,14; 8,18
$C_{10}H_{12}O_2$. Вычислено %: C 81,10; H 8,11

При исчерпывающем гидрировании с Pt-катализатором полученный виниловый спирт поглощает один моль водорода и дает метилэтилфенилкарбинол с т. кип. 95—96° (13 *мм*); n_D^{15} 1,5202 [13].

Метил-*p*-метоксифенилвинилкарбинол (IX; Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$)

30 *г* метил-*p*-метоксифенилэтинилкарбинола (III) (т. пл. 35°) в растворе 50 *мл* сухого диоксана гидрировались в присутствии Pd-катализатора. Когда поглотилось 4025 *мл* водорода (18°, 755 *мм*), что отвечает одному молю, ацетиленовая проба стала отрицательной, и гидрирование было прервано. Получено 29 *г* метил-*p*-метоксифенилвинилкарбинола (IX, Ar = = *p*-$CH_3OC_6H_4$) с т. кип. 109—110° (2 *мм*); n_D^{20}1,5393; d_4^{20} 1,056; найдено *MR* 52,82; вычислено *MR* 52,1

Найдено %: C 74,16; 74,10; H 7,99; 8,07
$C_{11}H_{14}O_2$. Вычислено %: C 74,20; H 7,89

Метил-*p*-хлорфенилвинилкарбинол (IX, Ar = *p*-ClC_6H_4)

52 *г* метил-*p*-хлорфенилэтинилкарбинола (IV) (т. пл. 43°) в растворе 65 *мл* диоксана гидрировались в присутствии Pd-катализатора. После поглощения одного моля водорода (6650 *мл* при 750 *мм* и 19°) ацетиленовая проба стала отрицательной и гидрирование было прервано.

Получено 52 *г* метил-*p*-хлорфенилвинилкарбинола (IX, Ar = *p*-ClC_6H_4), т. кип. 160—107° при 5 *мм*; n_D^{20}1,5448; $d^{20}{}_4$1,135; найдено *MR* 50,77, вычислено *MR* 50,71

Найдено %: C 65,44; 65,30; H 6,22; 6,19; Cl 20,23; 19,50
$C_{10}H_{11}OCl$. Вычислено %: C 65,56; H 6,05; Cl 19,50

2-Фенилбутадиен (X, Ar = C_6H_5)

1. Смесь 20 *г* метилфенилвинилкарбинола и 0,5 *г* мелко растертого бисульфата калия нагревалась в атмосфере азота при температуре бани 110° в вакууме 10 *мм*. При этом отогналось 14,8 *г* сырого 2-фенилбутадиена, из которого после подсушки и вторичной перегонки получено 14 *г* (80%) чистого вещества с. т. кип. 62° (13 *мм*); n_D^{20}1,5489 [14]. При конденсации полученного 2-фенилбутадиена с малеиновым ангидридом в растворе бензола при комнатной температуре в течение 24 *ч* почти количественно образуется аддукт (XI, Ar = C_6H_5) с т. пл. 104° [14]. Из остатка в перегонной колбе было выделено 3,5 *г* димера 2-фенилбутадиена с т. кип. 187—190° (6 *мм*).

2. Через нагретую до 275° каталитическую трубку, наполненную гранулированной окисью алюминия (70 *г*), в вакууме 200 *мм*, в атмосфере азота было пропущено со скоростью 3 *мл* в 1 *мин* 50 *г* метилфенилвинилкарбинола, разбавленного равным количеством воды. Продукт отделен от водного слоя, высушен и разогнан в вакууме. Получено 34,4 *г* (79%) чистого 2-фенилбутадиена с т. кип. 62° (13 *мл*); n_D^{20} 1,5486, давшего с малеиновым

ангидридом аддукт с т. пл. 104°. Из остатка в перегонной колбе выделено 5,2 *г* димера с т. кип. 188—190° (6 *мм*).

2-*p*-Метоксифенилбутадиен (X, Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$)

Смесь 5 *г* метил-*p*-метоксифенилвинилкарбинола и 5 *мг* бисульфата калия нагревалась в вакууме 3 *мм* при температуре бани 100° в атмосфере азота. Продукт высушен хлористым кальцием и перегнан в вакууме в атмосфере азота. Получено 1,5 *г* (35%) 2-*p*-метоксифенилбутадиена (X, Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$) с т. кип. 80° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5554; d_4^{20} 0,934

Найдено %: C 82,20; 81,97; H 7,63; 7,69
$C_{11}H_{12}O$. Вычислено %: C 82,45; H 7,50

При конденсации этого диена с малеиновым ангидридом в растворе бензола получен с количественным выходом аддукт (XI, Ar = *p*-$CH_3OC_6H_4$) с т. пл. 124°.

Найдено %: C 70,17; 69,93; H 5,69; 5,59
$C_{15}H_{14}O_4$. Вычислено %: C 69,99; H 5,45

Этот же самый аддукт образуется с выходом ~60% и при нагревании в кипящем ксилоле в течение 25 *мин* малеинового ангидрида с метил-*p*-метоксифенилвинилкарбинолом.

При дегидратаци метил-2-*p*-метоксифенилвинилкарбинола с большими количествами бисульфата калия (0,5—1%), а также в присутствии даже весьма малых количеств *p*-толуолсульфокислоты (0,1—0,2%) происходит почти полная полимеризация образующегося при этом 2-*p*-метоксифенилбутадиена.

2-*p*-Хлорфенилбутадиен (X, Ar = *p*-ClC_6H_4)

Смесь 10 *г* метил-*p*-хлорфенилвинилкарбинола и 0,1 *г* бисульфата калия нагревалась в вакууме 5 *мм* при температуре бани 100—110° в атмосфере азота. Собранный дестиллат высушен поташом и перегнан в вакууме. Получено 6,1 *г* (70%) 2-*p*-хлорфенилбутадиена с т. кип. 64° (3 *мм*); n_D^{20} 1,5612; d_4^{20} 1,070; найдено *MR* 50,55; вычислено *MR* 48,91

Найдено %: C 72,42; 72,44; H 5,60; 5,52; Cl 22,02; 22,04
$C_{10}H_9Cl$. Вычислено %: C 72,80; H 5,47; Cl 21,60

При конденсации этого диена с малеиновым ангидридом в растворе бензола количественно образуется аддукт (XI, Ar = *p*-ClC_6H_4) с т. пл. 129°.

Найдено %: C 64,17; 64,46; H 4,28; 4,37; Cl 14,12; 13,85
$C_{14}H_{11}O_3Cl$. Вычислено %: C 64,01; H 4,19; Cl 13,59

ВЫВОДЫ

Под влиянием порошкообразного едкого кали жирноароматические и ароматические кетоны типа ацетофенона и бензофенона гладко конденсируются с ацетиленом под давлением 5—10 *атм* и при этом получаются соответствующие третичные ацетиленовые спирты с выходом выше 90%. При селективном гидрировании полученных таким образом метиларилэтинилкарбинолов с Pd-катализатором почти количественно образуются метиларилвинилкарбинолы, при дегидратации которых получаются 2-арилбутадиены, отличающиеся весьма высокой активностью в реакциях полимеризации (димеризации) и диеновой конденсации.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
17.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и сотр., ЖОХ **23**, 1900 (1953); Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 959.
2. W. H. Carothers, D. D. Coffmann, J. Am. Chem. Soc. **54**, 4071 (1932).
3. K. N. Campbell, B. K. Campbell, L. T. Eby, J. Am. Chem. Soc. **60**, 2882 (1938).
4. А. И. Захарова, ЖОХ **11**, 939 (1941).
5. И. А. Фаворская и Л. К. Федорова, ЖОХ **20**, 1068 (1950); А. И. Лебедева и Т. А. Мишина, ЖОХ **22**, 1396 (1952).
6. И. Н. Назаров, В. Н. Ракчеева, В. Я. Райгородская и И. Н. Азербаев, Изв. АН СССР, ОХН **1946**, 306.
7. Ю. С. Залькинд и А. Б. Иванов, ЖОХ **11**, 803 (1941).
8. Domenick Papa, Frank J. Villani, Hellen F. Ginsberg, J. Am. Chem. Soc. **76**, 4446 (1954).
9. Domenick Papa, Frank J. Villani, Hellen. F. Ginsberg, Arch. Biochem. Biophys. **33**, 482 (1951).
10. В. К. Тетерин и А. П. Иванов, ЖОХ **7**, 1629 (1937).
11. M. Busch, H. Stove, Ber. **49**, 1064 (1916).
12. А. И. Лебедева и В. А. Шлякова, ЖОХ **19**, 1291 (1949).
13. A. Klages, Ber. **35**, 3507 (1902); M. Tiffeneau, Ann. de chim. [8], **10**, 362 (1907).
14. K. Alder, J. Haydn, Ann. **570**, 208 (1950).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

И. Н. НАЗАРОВ и Г. А. ШВЕХГЕЙМЕР

ПРОИЗВОДНЫЕ АЦЕТИЛЕНА

СООБЩЕНИЕ 178. β-ЦИАНЭТИЛОВЫЕ ЭФИРЫ АЦЕТИЛЕНОВЫХ СПИРТОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ ЗАМЕСТИТЕЛЯМИ

Недавно нами было описано [1] цианэтилирование метилфенилэтинилкарбинола и дифенилэтинилкарбинола. Развивая это исследование, мы изучили цианэтилирование ряда других третичных жирноароматических ацетиленовых спиртов, легко получаемых конденсацией ацетилена с замещенными ацетофенонами по разработанному в нашей лаборатории методу [2].

$$R''R'C_6H_3-COR \xrightarrow[5-10\ атм,\ KOH]{HC\equiv CH} R''R'C_6H_3-C(OH)(R)C\equiv CH.$$

Цианэтилирование этих ацетиленовых спиртов гладко проходит в присутствии 40%-ного водного раствора едкого кали и при этом образуются соответствующие β-цианэтиловые эфиры с выходом выше 90%. Таким образом были получены β-цианэтиловые эфиры следующих ацетиленовых спиртов: метил-*p*-толилэтинилкарбинола, метил-*p*-хлорфенилэтинилкарбинола, метил-*p*-бромфенилэтинилкарбинола, метил-*p*-анизилэтинилкарбинола, метил-3,4-дихлорфенилэтинилкарбинола, этилфенилэтинилкарбинола и этил-*p*-анизилэтинилкарбинола:

$$R''R'C_6H_3-C(OH)(R)C\equiv CH \xrightarrow{CH_2=CHCN} R''R'C_6H_3-C(OCH_2CH_2CN)(R)C\equiv CH$$

Кроме того, мы повторили цианэтилирование метилфенилэтинилкарбинола и дифенилэтинилкарбинола в несколько видоизмененных условиях и получили лучшие результаты, чем описано в предыдущем сообщении [1].

Полученные β-цианэтиловые эфиры ароматических ацетиленовых спиртов общей формулы $R''R'C_6H_3-C(OCH_2CH_2CN)(R)C\equiv CH$ приведены в табл. 1

Полученные β-цианэтиловые эфиры ароматических ацетиленовых спиртов, в противоположность β-цианэтиловым эфирам диалкилэтинилкарбинолов [3], не вступают в реакцию Манниха, не дают кетонов при попытке гидратации тройной связи и полностью осмоляются в условиях реакции алкоголиза. При обработке указанных β-цианэтиловых эфиров (I—IX) щелочной перекисью водорода [4] нам удалось получить с выходом ~ 90% соответствующие амиды:

$$R''R'C_6H_3-C(OCH_2CH_2CN)(R)C\equiv CH \xrightarrow[KOH]{H_2O_2} R''R'C_6H_3-C(OCH_2CH_2CONH_2)(R)C\equiv CH$$

Полученные амиды общей формулы $R''(R')C_6H_3-\underset{R}{\overset{OCH_2CH_2CONH_2}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-C\equiv CH$

приведены в табл. 2.

Таблица 1

β-Цианэтиловые эфиры	R	R′	R″	Выход в %	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	Анализы	
							найдено N в %	вычислено N в %
I	CH_3	H	CH_3	97	134—136 (2)	1,5126	6,26 6,01	6,57
II	CH_3	H	Cl	93	140—141 (1)	1,5235	5,90 5,82	6,00
III	CH_3	H	Br	90	153—154 (2)	1,5429	4,66 4,44	4,98
IV	CH_3	H	OCH_3	97	157—160 (3) т. пл. 65—66*	—	6,11 6,29	6,11
V	CH_3	Cl	Cl	92	158—159 (1)	1,5404	4,85 5,02	5,22
VI	C_2H_5	H	H	97	127—129 (2)	1,5116	6,13 6,19	6,57
VII	C_2H_5	H	OCH_3	97	159—161 (2)	1,5221	6,01 6,02	5,76
VIII	CH_3	H	H	98	120—123 (4)	1,5131	7,69 7,60	7,04
IX	C_6H_5	H	H	99	т. пл. 84—85	—	5,68 5,87	5,36

* Из бензина.

Таблица 2

Амиды	R	R′	R″	Выход в %	Т. к п. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	Т. пл. в °C	Анализы	
							найдено N в %	вычислено N в %
X	CH_3	H	CH_3	76	197—199 (4)	—	6,07 6,18	6,06
XI	CH_3	H	Cl	86	—	73—74*	5,33 5,23	5,58
XII	CH_3	H	Br	88	—	77—78*	4,70 4,71	4,73
XIII	CH_3	H	OCH_3	90	—	—	—	—
XIV	CH_3	Cl	Cl	90	—	106—108**	4,89 4,90	4,89
XV	C_2H_5	H	H	82	194—196 (4)	—	6,02 6,04	6,06
XVI	C_2H_5	H	OCH_3	90	—	—	—	—
XVII	CH_3	H	H	80	189—192 (4)	—	5,84 5,96	6,45
XVIII	C_6H_5	H	H	92	—	117—118***	5,35 5,30	5,02

* Из смеси эфира и петролейного эфира.
** Из бензола.
*** Из смеси бензола и петролейного эфира.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реакция акрилонитрила с метил-*p*-толилэтинилкарбинолом

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещено 58 *г* (0,36 *мол*) метил-*p*-толилэтинилкарбинола [т. кип. 103—104° (4 *мм*)] 8 *г* 40%-ного водного раствора едкого кали и при энергичном перемешивании в течение 1,5 *ч* прибавлен 21 *г* (0,4 *мол*) акрилонитрила. Температура реакционной массы постепенно повысилась до 40—50°. Смесь перемешивалась в течение 6 *ч*, при этом в первые 2 *ч* температура упала до 20° и дальше перемешивание продолжалось при комнатной температуре. Смесь оставлена на ночь, на другой день нейтрализована разбавленной соляной кислотой (1 : 1); продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан. Получено 75,4 *г* β-цианэтилового эфира метил-*p*-толилэтинилкарбинола (I) с т. кип. 134—136° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5126

Найдено %: N 6,26; 6,01
$C_{14}H_{15}NO$. Вычислено %: N 6,57

Аналогичным путем были получены другие β-цианэтиловые эфиры, указанные в табл. 1.

Реакция акрилонитрила с этилфенилэтинилкарбинолом

К энергично перемешиваемой смеси 32 *г* (0,2 *мол*) этилфенилэтинилкарбинола [т. кип. 86—87° (2 *мм*)], 10 *мл* диоксана и 3 *г* 40%-ного водного раствора едкого кали прибавлено в течение 1 *ч* 12 *г* (0,26 *мол*) акрилонитрила. Температура смеси самопроизвольно поднялась до 30°, а затем в течение 6 *ч* снизилась до комнатной. На следующий день реакционная масса нейтрализована соляной кислотой (1 : 1) и в течение 30 *мин* перемешана с 5 *г* сернокислого закисного железа (для разрушения окисей). Продукт экстрагирован эфиром, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 40,8 *г* β-цианэтилового эфира этилфенилэтинилкарбинола (VI) с т. кип. 127—129° (2 *мм*); n_D^{20} 1,5116

Найдено %: N 6,13; 6,19
$C_{14}H_{15}NO$. Вычислено %: N 6,57

β-Цианэтиловый эфир (VII) синтезирован таким же образом, только без применения диоксана.

Реакция акрилонитрила с метилфенилэтинилкарбинолом

К смеси 73 *г* (0,5 *мол*) метилфенилэтинилкарбинола [т. кип. 106—107° (15 *мм*)], 25 *мл* диоксана и 10 *г* 40%-ного водного раствора едкого кали при энергичном перемешивании прибавлено в течение 1,5 *ч* 28 *г* (0,53 *мол*) акрилонитрила. Вначале температура смеси самопроизвольно поднялась до 40°, а затем через 2 *ч* вновь упала до комнатной. На следующий день смесь нейтрализована соляной кислотой (1 : 1) и обработана, как в предыдущем опыте при получении β-цианэтилового эфира (VI). Получено 91,4 *г* β-цианэтилового эфира метилфенилэтинилкарбинола (VIII) с т. кип. 120—123° (4 *мм*); n_D^{20} 1,5127.

Из опыта возвратилось 5,8 *г* исходного карбинола.

Реакция акрилонитрила с дефинилэтинилкарбинолом

Смесь 35 *г* (0,17 *мол*) дифенилэтинилкарбинола [т. кип. 125—126° (1 *мм*)], 10 *г* (0,19 *мол*) акрилонитрила, 35 *мл* диоксана и 5 *г* 40%-ного водного раствора едкого кали перемешивалась в течение 6 *ч* и была остав-

лена на ночь. После обычной обработки получено 43,2 *г* β-цианэтилового эфира дифенилэтинилкарбинола (IX) с т. кип. 188—196° (6 *мм*); т. пл. 84—85° (из петролейного эфира).

Реакция β-цианэтилового эфира метилфенилэтинилкарбинола (VIII) с диэтиламином и параформом

1. Смесь 19,9 *г* (0,1 *мол*) β-цианэтилового эфира метилфенилэтинилкарбинола, 8,0 *г* (0,11 *мол*) диэтиламина, 3,3 *г* (0,11 *мол*) параформа и 12 *мл* диоксана кипятилась с обратным холодильником в течение 14 *ч*. Диоксан отогнан в вакууме водоструйного насоса, остаток растворен в эфире, промыт водой, высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 6,8 *г* фракции с т. кип. 85—88° (2,5 *мм*), которая ближе не изучалась. Кроме того, вернулось обратно 8,2 *г* исходного β-цианэтилового эфира (VIII).

2. Смесь 10 *г* (0,05 *мол*) β-цианэтилового эфира (VIII), 6 *г* (0,055 *мол*) хлоргидрата диэтиламина, 1,8 *г* (0,06 *мол*) параформа, 10 *мл* диоксана и 5 *мл* изопропилового спирта кипятилась в течение 20 *ч*. Спирт и диоксан отогнаны в вакууме водоструйного насоса, а остаток обработан эфиром. Из эфирного раствора получено обратно 7,5 *г* β-цианэтилового эфира (VIII). Не растворившийся в эфире остаток насыщен поташом, экстрагирован эфиром и высушен сульфатом магния. После отгонки эфира получено 0,4 *г* вещества с т. кип. 132—138° (3 *мм*).

Реакция β-цианэтилового эфира дифенилэтинилкарбинола (IX) с диэтиламином и параформом

Смесь 26,1 *г* (0,1 *мол*) β-цианэтилового эфира дифенилэтинилкарбинола, 8 *г* (0,11 *мол*) диэтиламина, 3,3 *г* (0,11 *мол*) параформа и 30 *мл* диоксана кипятилась 14 *ч* с обратным холодильником. Диоксан отогнан в небольшом вакууме, остаток растворен в 50 *мл* эфира и обработан разбавленной соляной кислотой (1 : 1). Из эфирного раствора получено обратно 19,3 *г* β-цианэтилового эфира (IX). Кислый экстракт насыщен поташом и экстрагирован эфиром. После отгонки эфира получены смолистые продукты.

Попытки гидратации β-цианэтилового эфира (VIII)

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещено 20 *г* (0,1 *мол*) β-цианэтилового эфира (VIII), 2 *г* сернокислой окисной ртути, 25 *мл* воды, 50 *мл* диоксана и 5 капель концентрированной серной кислоты. Смесь перемешивалась при 90° в течение 3 *ч*, а затем оставлена на ночь. Реакционная масса насыщена поташом, экстрагирована эфиром, высушена сульфатом магния и разогнана в вакууме. Получено 18 *г* светложелтого масла с т. кип. 95—115° при 5 *мм*, которое не подвергалось дальнейшему исследованию.

Алкоголиз β-цианэтилового эфира (VIII)

Смесь 10 *г* (0,05 *мол*) β-цианэтилового эфира (VIII) и 75 *мл* метилового спирта, содержащего 15 *г* сухого хлористого водорода, оставлена в круглодонной колбе на ~ 4 *ч* при комнатной температуре. Колба снабжена насадкой, и метанол удален в вакууме водоструйного насоса при 20°. К остатку прилито 100 *мл* воды, и после перемешивания смесь насыщена поташом и экстрагирована эфиром. После отгонки эфира остается липкая темная смола.

Частичный гидролиз β-цианэтилового эфира этилфенилэтинилкарбинола (VI) щелочной перекисью водорода

В трехгорлую колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещено 11 *г* (0,051 *мол*) β-цианэтилового эфира этилфенилэтинилкарбинола, 240 *мл* 4%-ной перекиси водорода, 2,5 *мл* 40%-ного водного раствора едкого кали и 150 *мл* ацетона. При перемешивании температура смеси самопроизвольно повысилась до 30—35°, и затем началось выделение пузырьков кислорода. Реакционная масса перемешивалась при температуре 50° в течение 5 *ч*; к концу этого периода бурное выделение кислорода почти совсем прекратилось. Содержимое трехгорлой колбы перенесено в колбу Фаворского, ацетон отогнан в вакууме при 50—60°, водный слой насыщен поташом и экстрагирован этилацетатом. Продукт высушен сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 9,9 *г* амида (XV) с т. кип. 194—196° (4 *мм*).

Найдено %: N 6,02; 6,04
$C_{14}H_{17}NO_2$. Вычислено %: N 6,06

Подобным образом были получены другие амиды, указанные в табл. 2. Амиды (XI), (XII), (XIV) и (XVIII) не перегонялись, но были очищены кристаллизацией, а амиды (XIII) и (XVI) не были очищены, так как они образуются в виде очень густого неперегоняющегося масла.

Частичный гидролиз β-цианэтилового эфира дифенилэтинилкарбинола (IX) щелочной перекисью водорода

Смесь 13 *г* (0,05 *мол*) β-цианэтилового эфира дифенилэтинилкарбинола (IX), 250 *мл* 4%-ной перекиси водорода, 2,5 *г* 40%-ного водного раствора едкого кали и 300 *мл* ацетона перемешивалась 6 *ч* при 50°. Ацетон отогнан, а водный остаток насыщен поташом и экстрагирован этилацетатом. После отгонки этилацетата получено 12,9 *г* амида (XVIII) с т. пл. 117—118° (из смеси бензола и петролейного эфира).

Найдено %: N 5,35; 5,30
$C_{17}H_{17}NO_2$. Вычислено %: N 5,02

Амиды (XI), (XII) и (XVIII) остаются после отгонки этилацетата в виде густых масел, которые очень трудно кристаллизуются. Для ускорения кристаллизации эти амиды растворялись в спирте и высаживались водой, после чего они закристаллизовались в течение ночи. Амид (XIV) получается в кристаллическом состоянии сразу после отгонки ацетона.

ВЫВОДЫ

1. Проведена реакция цианэтилирования некоторых третичных ацетиленовых спиртов с ароматическими радикалами и таким образом получен с выходом выше 90% ряд новых β-цианэтиловых эфиров ароматических ацетиленовых спиртов.

2. Полученные β-цианэтиловые эфиры ароматических ацетиленовых спиртов трудно вступают в реакцию Манниха, а также в реакцию гидратации тройной связи и полностью осмоляются при попытках алкоголиза нитрильной группы.

3. Действием щелочной перекиси водорода полученные β-цианэтиловые эфиры с хорошими выходами превращаются в соответствующие амиды.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступила
26.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и Г. А. Швехгеймер, ЖОХ **25**, 504 (1955).
2. И. Н. Назаров и В. Ф. Рябченко, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 1370.
3. И. Н. Назаров, Г. А. Швехгеймер, ЖОХ **26**, 813 (1956); **24**, 157 (1954); Изв. АН СССР, ОХН, 827 (1956).
4. И. Губен, Методы органической химии, **4**, кн. 1, Госхимиздат, 1949, стр. 55.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

И. Н. НАЗАРОВ и А. А. АХРЕМ

α-КЕТООКИСИ И ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ

СООБЩЕНИЕ 6. α-КЕТООКИСИ ЦИКЛИЧЕСКИХ КЕТОНОВ

В предыдущих сообщениях [1] мы описали получение алифатических α-кетоокисей и кетодиокисей окислением соответствующих α, β-непредельных кетонов щелочной перекисью водорода. Представляло интерес применить эту реакцию также для окисления α, β-непредельных циклических кетонов с целью получения циклических α-кетоокисей, так как до настоящего времени были получены только отдельные представители этого класса соединений, главным образом α-кетоокиси непредельных циклических кетонов терпенового ряда [2—4]. Следует заметить, что до последнего времени в литературе существовало мнение, что циклические α, β-непредельные кетоны очень трудно окисляются щелочной перекисью водорода [5], а образующиеся при этом в небольшом количестве циклические α-кетоокиси являются соединениями неустойчивыми, легко отщепляющими окисный кислород уже во время перегонки [2]. За последнее время интерес к циклическим окисям заметно усилился в связи с работами по частичному синтезу кортикостероидов, в частности кортизона [6], имеющих, как известно, гидроксильную или карбонильную группы в положении С-11, а также гидроксильную группу в положении С-17.

Вначале мы изучили реакцию окисления простейших циклических α, β-непредельных кетонов с тем, чтобы перейти затем к окислению более сложных полициклических систем, в том числе и тетрациклических кетонов, родственных стероидам. При окислении 1-метил-Δ^1-циклопентенона (I) щелочной перекисью водорода в метаноле образуется с выходом ~40% 1-метил-1,2-оксидоциклопентанон (II), гидролиз которого при помощи 3%-ной соляной кислоты при нагревании приводит к получению с небольшим выходом кристаллического продукта с т. пл. 104—105°, по анализу отвечающего дикетону (IV) или (V):

(I) $\xrightarrow[NaOH]{H_2O_2}$ (II) $\xrightarrow[HCl]{H_2O}$ (III) (IV) (V)

Полученный продукт дает кислую реакцию на конго, а с водным раствором хлорного железа он дает фиолетовое окрашивание, переходящее в красное при добавлении ацетата натрия. В данном случае гидролиз α-кетоокиси (II) сопровождается, повидимому, перегруппировкой образующегося кетогликоля (III) с миграцией метильной группы и образованием α-дикетона (IV) вместо ожидаемого β-дикетона (V). По литературным данным [7], α-дикетон (IV) имеет т. пл. 105—106°, в то время как β-дикетон (V) плавится при 212° [8]. Соответствующий кетогликоль (III) выделить в чистом виде не удалось.

При действии щелочной перекиси водорода на 1,3-диметил-Δ^1-циклопентенон (VI) [9] в метанольном растворе образуется с выходом ~ 30% 1,3-диметил-1,2-оксидоциклопентанон (VII).

(VI) —H_2O_2, NaOH→ (VII) —H_2O, HCl→ (VIII) (IX) (X)

При гидролизе кетоокиси (VII), разбавленной соляной кислотой, был выделен продукт, с. т. пл. 84—87°, по анализу отвечающий дикетону (IX) или (X). Наряду с дикетоном в данном случае был получен также кетогликоль (VIII). Если гидролиз кетоокиси (VII) проводить водой, то в качестве главного продукта реакции получается кетогликоль (VIII), представляющий собой, повидимому, смесь геометрических изомеров.

Окисление щелочной перекисью водорода 1,3-диметил-Δ^3-циклопентенона (XI) [10] идет труднее и при этом не удается выделить в чистом виде α-кетоокись (XII), которая была охарактеризована только в виде семикарбазона. При окислении кетона (XI) наряду с кетоокисью (XII) образуется также в небольшом количестве спиртокетоокись (XIII) с т. пл. 68°, отвечающая продукту дальнейшего окисления кетоокиси (XII)

(XI) —H_2O_2, NaOH→ (XII) —O→ (XIII)

Подобное окисление на примере окиси мезитила уже было отмечено нами раньше [11].

При окислении Δ^1-циклогексенона (XIV) щелочной перекисью водорода получается с выходом 50% отвечающая ему α-кетоокись (XV), гидролиз которой водой на холоду дает кристаллический α-кетогликоль (XVI), повидимому, транс-конфигурации.

(XIV) —H_2O_2, NaOH→ (XV) —H_2O→ (XVI)

При гидролизе кетоокиси (XV) вначале образуется кристаллогидрат (XVI) с т. пл. 115°, содержащий одну частицу кристаллизационной воды на шесть частиц гликоля. Во время сублимации этого гидрата происходит удаление кристаллизационной воды и при этом образуется безводный кетогликоль (XVI) с т. пл. 87°. По данным Кетца и Рихтер [12], Δ^1-циклогексенон (XIV) не способен окисляться щелочной перекисью водорода.

Окислением 2-метил-Δ^1-циклогексенона (XVII) щелочной перекисью водорода получена с выходом ~ 70% соответствующая α-кетоокись (XVIII), при гидролизе которой разбавленной соляной кислотой образуется кетогликоль (XIX), застывающий после перегонки в камедеподобную массу:

(XVII) —H_2O_2, NaOH→ (XVIII) —H_2O, HCl→ (XIX)

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение α-кетоокиси (II)

К раствору 15 *г* 1-метил-Δ^1-циклопентенона (I) [т. кип. 49° (13 *мм*); n_D^{22} 1,4780] [13] в 100 *мл* метанола, охлажденному до —8° (лед+соль), добавляют одновременно из двух капельных воронок при непрерывном размешивании в течение 45 *мин*. 50 *мл* 12%-ной перекиси водорода и 3,5 *мл* четырехнормального раствора едкого натра. Реакция идет с заметным тепловым эффектом. В начале температура быстро поднялась на 14° (от —8° до +6°) и в дальнейшем поддерживалась в пределах от —5° до —2°. Спустя 40 *мин* после введения окислителя в реакционной смеси присутствовало всего 0,4 *г* перекиси водорода. Бесцветный раствор нейтрализуют разбавленной серной кислотой (8 *мл* 10%-ной серной кислоты), избыток перекиси водорода разлагают двуокисью марганца, выпавший сульфат натрия отфильтровывают, раствор разбавляют вдвое водой, насыщают сульфатом аммония и экстрагируют эфиром. Эфирные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия и после отгонки эфира остаток разгоняют в вакууме. При этом получают 8 *г* 1-метил-1,2-оксидоциклопентанона (II) в виде бесцветной жидкости с т. кип. 56,5—57° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4537; d_4^{20} 1,0902; найдено *MR* 27,80; вычислено *MR* 27,86.

Найдено %: C 64,20; 64,47; H 7,36; 7,20
$C_6H_8O_2$. Вычислено %: C 64,29; H 7,14

Гидролиз кетоокиси (II) разбавленной соляной кислотой

5 *г* окиси (II) [т. кип. 50—55° (11 *мм*); n_D^{20} 1,4630] растворяют в 50 *мл* дистиллированной воды (окись полностью растворяется в 6 объемах воды) и добавляют 5 *мл* концентрированной соляной кислоты. Раствор оставляют на ночь при комнатной температуре, а затем кипятят в течение 30 *мин*. После нейтрализации соляной кислоты бикарбонатом натрия раствор многократно экстрагируют эфиром и эфирные вытяжки сушат безводным сульфатом натрия. После отгонки эфира сиропообразный остаток (~ 2,5 *г*) вымораживают при помощи охладительной смеси (лед+соль) и при этом получают 0,5 *г* кристаллов и ~2 *г* густого масла. При перегонке жидкого продукта отогналось ~0,5 *г* вещества с т. кип. 65—70° (11 *мм*); n_D^{21} 1,4797, которое ближе не исследовалось. Остаток, застывший в густую пасту, объединен с полученными выше кристаллами и перекристаллизован из спирта; при этом получено небольшое количество матово-белых игл с т. пл. 104—105°.

Найдено %: C 64,50; 64,60; H 7,27; 7,43
$C_6H_8O_2$. Вычислено %: C 64,29; H 7,14

По литературным данным [7]: α-дикетон (IV) имеет т. пл. 105—106°, а изомерный ему β-дикетон (V) плавится при 212° [8].

Получение α-кетоокиси (VII)

100 *г* 1,3-диметил-Δ^1-циклопентенона (VI) (т. кип. 167—169°; n^{20} 1,4681) [9] в 200 *мл* метанола окисляют при помощи 120 *мл* 28%-ной перекиси водорода и 20 *мл* четырехнормального раствора едкого натра в условиях, описанных выше. Охлаждением и регулированием скорости приливания окислителя температуру реакции поддерживают при 8—10°. Окислитель прилит за 1 *ч*. Реакция окисления протекала с тепловым эффектом и длилась 2,5 *ч* до потребления теоретического количества кислорода. При разгонке продукта реакции на колонке выделено 20 *г* 1,3-диме-

тил-1,2-оксидоциклопентанона (VII) в виде бесцветной подвижной жидкости с резким запахом; т. кип. 51° (5 *мм*); n_D^{20} 1,4445; d_4^{20} 1,0211; найдено *MR* 32,81; вычислено *MR* 32,48.

Найдено %: C 66,52; 66,45; H 8,73; 8,53
$C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: C 66,66. H 7,94

Найдено: *M* 127, 123 (в бензоле)
$C_7H_{10}O_2$. Вычислено: *M* 126

Гидролиз α-кетоокиси (VII)

а) 18 *г* кетоокиси (VII) [т. кип. 73,5° (23 *мм*); n_D^{23} 1,4452] и 140 *мл* дестиллированной воды нагревались в запаянной ампуле при 155—160° в течение 10 *ч*. После отгонки воды в вакууме получено ~ 10 *г* густого желтого сиропа, из которого двукратной разгонкой в вакууме выделено 3 *г* кетогликоля (VIII) в виде густого слабо окрашенного сиропа с т. кип. 124—124,5° (3 *мм*); n_D^{20} 1,4848; d_4^{20} 1,1546; найдено *MR* 35,73; вычислено *MR* 35,39.

Найдено %: C 58,85; 58,81; H 8,48; 8,64
$C_7H_{12}O_3$. Вычислено %: C 58,38; H 8,34

Кетогликоль (VIII) не дает 2,4-динитрофенилгидразона.

б) 6 *г* кетоокиси (VII) [т. кип. 69,5—71° (19 *мм*); n_D^{16} 1,4477] растворяют в 110 *мл* дестиллированной воды, добавляют 7 *мл* концентрированной соляной кислоты и оставляют на 10 суток при комнатной температуре. Затем раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 2 *ч*. Пожелтевший раствор упаривают в вакууме вдвое, нейтрализуют поташом и экстрагируют эфиром. Продукт сушат безводным сульфатом магния и после отгонки эфира разгоняют в вакууме. При этом получают 0,5 *г* вещества с т. кип. 66° (1 *мм*); n_D^{18} 1,4930, быстро застывающего в бесцветные кристаллы, которые через 2 *ч* окрасились в розовый цвет, а спустя два дня превратились в жидкость, которую снова закристаллизовать уже не удается. Перекристаллизовать кристаллы также не удается. Промытые на фильтре петролейным эфиром кристаллы свежеперегнанного продукта, представляющие, повидимому дикетон (IX), плавились при 84—87°.

Найдено %: C 65,99; 65,22; H 8,04; 8,02
$C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: C 66,66; H 7,94

Если анализировать образец не сразу после его выделения, то получаются данные с резко заниженным содержанием углерода. Полученное вещество не образует диоксима; с водным раствором хлорного железа дает синее окрашивание.

Получение α-кетоокиси (XII)

50 *г* 1,3-диметил-Δ^3-циклопентенона (XI) [т. кип. 180—182°; n_D^{20} 1,4785] [10] были окислены щелочной перекисью водорода, как описано выше. Фракционной разгонкой продуктов реакции было получено 15 *г* 1,3-диметил-1,2-оксидоциклопентанона (XII) в виде бесцветной жидкости с т. кип. 59,5—60 (8 *мм*); n_D^{20} 1,4568; d_4^{20} 0,9951. Судя по элементарному анализу, полученное вещество содержало примесь исходного кетона. Кетоокись (XII) дает семикарбазон с т. пл. 173—174° (разл.). Проба смешения с семикарбазоном исходного кетона (XI) (т. пл. 175—176°) расплавилась при 165—173°.

Найдено %: N 23,12; 23,83
$C_8H_{13}O_2N_3$. Вычислено %: N 22,95

Кроме того, в этом опыте получено ~ 4 *г* спиртокетоокиси (XIII) в виде бесцветных игл с т. пл. 68° (эфир — петролейный эфир), т. кип. 110—112° (7 *мм*); n_D^{17} 1,4662

Найдено %: C 59,22; 59,23; H 7,31; 7,17
$C_7H_{10}O_3$. Вычислено %: C 59,15; H 7,04

Найдено: *M* 141; 131 (в бензоле)
$C_7H_{10}O_3$. Вычислено: *M* 142

Это вещество не дает семикарбазона.

По Чугаеву — Церевитинову (в пиридине) найдено лишь ~ 6% гидроксильных групп вместо 12% по теории.

Получение α-кетоокиси (XV)

К раствору 15 *г* Δ^1-циклогексенона (XIV) [т. кип. 70° (21 *мм*), n^{21} 1,4840] [13] в 80 *мл* метанола при охлаждении (лед + соль) и энергичном размешивании прибавляют в течение 40 *мин* одновременно, по каплям, 24 *мл* 15%-ного раствора перекиси водорода (1 *мол*) и 5 *мл* четырехнормального раствора едкого натра. Реакция идет вначале с очень сильным тепловым эффектом. Температуру внутри реакционной смеси поддерживают не выше 0°. Через 2 *ч* после прибавления окислителя в реакционной смеси присутствовало 1, 5 *г* перекиси водорода. Спустя еще 1 *ч* щелочь была нейтрализована разбавленной серной кислотой и остаток перекиси водорода разложен двуокисью марганца. Раствор профильтрован, метанол отогнан в вакууме, продукт экстрагирован эфиром, высушен безводным сульфатом магния и разогнан в вакууме. Получено 8 *г* окиси циклогексенона (XV) в виде бесцветной, летучей с водяным паром и метанолом жидкости с т. кип. 43,5° (1 *мм*); n_D^{20} 1,4720; d_4^{20} 1,1313; найдено *MR* 27,72; вычислено *MR* 27,86.

Найдено %: C 63,63; 63,74; H 7,62; 7,75
$C_6H_8O_2$. Вычислено %: C 64,29; H 7,14

При длительном хранении кетоокись (XV) желтеет, с постепенным повышением показателя преломления (через 1½ года n_D^{20} повысился до 1,4810).

Найдено: *M* 106; 116 (в бензоле)
$C_6H_8O_2$. Вычислено: *M* 112

Семикарбазон кетоокиси (XV) выпадает моментально, но перекристаллизовать его не удается ввиду того, что он после растворения не выпадает в кристаллическом виде из раствора; после промывки его на фильтре метанолом и эфиром получены бесцветные кристаллы с т. пл. 183—185° (разл). (Семикарбазон исходного циклогексенона плавится при 161°).

Найдено %: N 24,62; 24,79
$C_7H_{11}O_2N_3$. Вычислено %: N 24,85

Гидролиз α-кетоокиси (XV)

2,5 *г* кетоокиси (XV) растворяют в 30 *мл* дестиллированной воды и оставляют на 15 дней при комнатной температуре. После отгонки воды в вакууме получено ~ 2,7 *г* сиропа, затвердевшего с разогреванием при внесении затравки (кристаллик, снятый с капилляра) в мелкокристаллический порошок, не растворимый в обычных органических растворителях и трудно растворимый в горячей воде. После многократной промывки на фильтре спиртом и эфиром и последующей сушки в вакуум-эксикаторе

над фосфорным ангидридом получают продукт с т. пл. 115° (расплав после застывания плавится вновь уже при 82—83°)

Найдено %: C 54,73; 54,46; H 7,80; 7,70
$(C_6H_{10}O_3)_6 + H_2O$. Вычислено %: C 54,13; H 7,77

Найдено %: OH 29,20 (в пиридине)
$[C_6H_8O(OH)_2]_6 + H_2O$. Вычислено %: OH 29,95

При сублимировании полученных кристаллов в вакууме 1,5 *мм* при 96—97° они теряют кристаллизационную воду и превращаются в безводный кетогликоль (XVI), представляющий собой бесцветные кристаллы с т. пл. 87° (эфир — петролейный эфир), хорошо растворимые в обычных органических растворителях

Найдено %: C 55,29; 55,34; H 7,74; 7,61
$C_6H_{10}O_3$. Вычислено %: C 55,31; H 7,61

Найдено: *M* 132 (в бензоле)
$C_6H_{10}O_3$. Вычислено: *M* 130

Найдено %: OH 31,57 (в пиридине)
$C_6H_8O(OH)_2$. Вычислено %: OH 26,15

Получение α-кетоокиси (XVIII)

30 *г* 1-метил-Δ^1-циклогексенона (XVII) [т. кип. 62° (13,5 *мм*); n_D^{20} 1,4828] [13] в 100 *мл* метанола окисляют при помощи 64 *мл* 19%-ной перекиси водорода и 10 *мл* четырехнормального раствора едкого натра, как описано выше. Реакция окисления завершается в течение примерно 2 *ч*. После разгонки в вакууме получено 27 *г* (80%) α-кетоокиси (XVIII) в виде бесцветной жидкости со слабым специфическим запахом, с т. кип. 80,5—81° (16 *мм*); n_D^{20} 1,4629; d_4^{20} 1,0753; найдено *MR* 32,27; вычислено *MR* 32,48

Найдено %: C 67,02; 66,93; H 8,18; 8,26
$C_7H_{10}O_2$. Вычислено %: C 66,67; H 7,94

Найдено: *M* 116 (в бензоле)
$C_7H_{10}O_2$. Вычислено: *M* 126

Семикарбазон кетоокиси (XVIII) выпадает моментально в виде бесцветных, хорошо образованных кристаллов с т. пл. 120—124° (разл.), но перекристаллизовать его также не удается; поэтому он был промыт эфиром на фильтре и высушен в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Найдено %: N 22,60, 23;00
$C_8H_{13}O_2N_3$. Вычислено %: N 22,95

Гидролиз кетоокиси (XVIII)

К 4 *г* кетоокиси (XVIII) приливают 80 *мл* воды и смесь оставляют на ночь при комнатной температуре. На следующий день к реакционной смеси добавляют 7 *мл* концентрированной соляной кислоты и нагревают в течение 15 *мин* до 90°. Затем раствор охлаждают, насыщают поташом, продукт экстрагируют эфиром, сушат безводным сульфатом магния и разгоняют в вакууме. При этом получают 1,5 *г* гликоля (XIX) в виде густого бесцветного сиропа с т. кип. 102° (2,5 *мм*); n_D^{17} 1,4920, застывающего уже во время перегонки в стеклообразную массу. Перед анализом гликоль

(XIX) выдерживают в вакуум-эксикаторе над фосфорным ангидридом в течение трех суток.

Найдено %: C 58,13; 58,46; H 8,40; 8,51
$C_7H_{12}O_3$. Вычислено %: C 58,33; H 8,33

Найдено: *M* 149; 143 (в бензоле)
$C_7H_{12}O_3$. Вычислено: *M* 144

Найдено %: OH 25,11; 26,48 (в пиридине)
$C_7H_{12}O_3$. Вычислено %: OH 23,61

ВЫВОДЫ

1. Изучено окисление простейших α, β-непредельных алициклических кетонов щелочной перекисью водорода и при этом получены с выходом 30—80% соответствующие циклические α-кетоокиси.

2. Показано, что окиси α, β-непредельных алициклических кетонов, вопреки литературным указаниям, являются соединениями относительно устойчивыми, перегоняющимися в вакууме без разложения.

3. Изучен гидролиз циклических α-кетоокисей до соответствующих α-кетогликолей, который сопровождается в некоторых случаях перегруппировкой с образованием циклических дикетонов.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
26.X.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, ЖОХ **20**, 2183 (1950); Изв. АН СССР, ОХН **1950**, 621; ЖОХ **22**, 442 (1952).
2. A. Kötz, Wi. Hoffmann, J. prakt. Chem. **110**, 106, 121 (1925).
3. H. Windaus, P. Schumm, A. **439**, 34 (1924).
4. W. Treibs, Ber. **70**, 384 (1937).
5. E. Weitz, A. Scheffer, Ber. **54**, 2327 (1921).
6. H. Heymann, L. Fieser, J. Am. Chem. Soc. **73**, 4054 (1951).
7. Beilstein, 7, 4 изд., стр. 310.
8. M. Orchin, L. Butz, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2296 (1943).
9. И. Н. Назаров и И. И. Зарецкая, Изв. АН СССР, ОХН **1944**, 65.
10. И. Н. Назаров и А. Н. Елизарова, Изв. АН СССР, ОХН **1951**, 295.
11. И. Н. Назаров и А. А. Ахрем, ЖОХ **20**, 2183 (1950).
12. A. Kötz, K. Richter, J. prakt. Chem. **110**, 373 (1925).
13. И. Н. Назаров и сотр., Изв. АН СССР, ОХН 1953, 889.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

А. В. ТОПЧИЕВ, Г. М. МАМЕДАЛИЕВ и Ю. Г. МАМЕДАЛИЕВ

ДЕМЕТИЛИРОВАНИЕ И ИЗОМЕРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ОРТОКСИЛОЛА НАД АЛЮМОСИЛИКАТАМИ

Симметричные ароматические полиэфиры находят широкое применение в производстве искусственного волокна. Так, полиэтиленовый терефталат-терилен, синтезируемый на базе терефталевой кислоты и этиленгликоля, за последнее время получил всеобщее признание, что в свою очередь обусловило значительное расширение масштабов его промышленного получения. В связи с изложенным разработка рационального метода синтеза параксилола имеет важное практическое значение. Одним из преспективных направлений решения проблемы производства параксилола является получение его на основе изомерного превращения мета- и ортоксилолов.

Изучению реакции изомерного превращения ксилолов посвящен ряд исследований. Добрянский и Сапрыкин [1] подвергали пиролизу орто-, мета- и параксилолы и исследовали образовавшиеся продукты реакции. При превращении ортоксилола в фарфоровой трубке при 750° наблюдалось образование 12,8% толуола, 20,5% высококипящих ароматических углеводородов и 14,8% газа. В ксилольной фракции пирогенизата наряду с исходным ортоксилолом было установлено некоторое количество мета- и параизомеров. С увеличением температуры от 700 до 770° содержание метаизомера изменялось от 5,0 до 38,2%. Образование параксилола имело весьма подчиненное значение и лишь при 770° содержание его достигало 10,6%.

При пиролизе параксилола выход толуола, фракции высококипящих ароматических углеводородов и газообразных продуктов, а также непрореагировавшего ксилола соответственно составляли 13,3, 49,2, 19,3, 14,8%, считая на исходное сырье. Наблюдалось образование заметного количества орто- и метаизомеров. В продуктах термического распада метаксилола при температурах ниже 700° орто- и параксилолов обнаружено не было. Боделли и Кеннер [2], изучая продукты пирогенизации метаксилола, полученные при 800° путем пропускания паров через кварцевую трубку, нашли в них, наряду с бензолом, толуолом, нафталином, антраценом и другими более высококипящими соединениями, небольшие количества орто- и параксилолов. Таким образом, было показано, что в процессе пирогенизации ксилолов, кроме основных реакций распада и конденсации, частично протекает их термическая изомеризация. Метаксилол обладает сравнительно большой термической устойчивостью к изомеризации.

Были проведены также исследования по каталитическому изомерному превращению различных алкилбензолов. Так, Аншютц и Иммендорф [3], Гейзе и Толль [4] изучали изомеризацию ксилолов в присутствии хлористого алюминия. Имеется указание на изомерное превращение псевдокумола в мезитилен [5], дурола и изодурола в пренитол [6] и др. Литературный обзор исследований по изомерному превращению углеводородов, в том числе и ароматических, дан в монографии Эглофа, Хюлла, Комаревского [7].

Норрис с соавторами [8, 9] изучали изомеризацию ксилолов в присутствии хлористого алюминия при промотировании реакции током хлористого водорода. Было установлено, что глубина изомерного превращения ксилолов в значительной степени зависит от температуры реакции и рас-

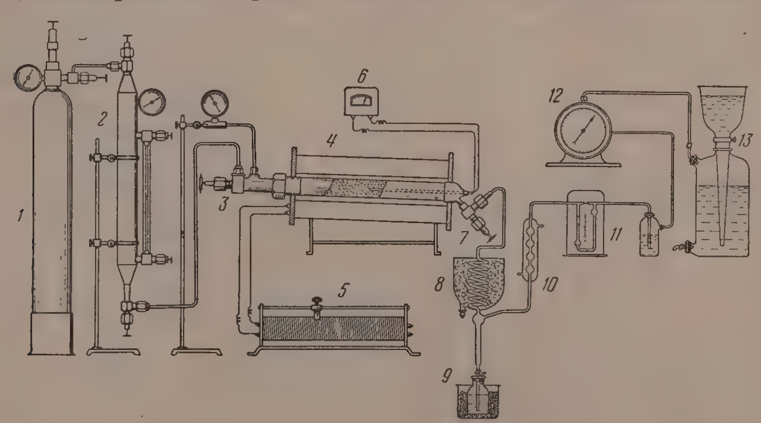
хода хлористого алюминия. При температуре 94° и времени контакта 25 *мин* ортоксилол изомеризуется с образованием 38,6% мета- и 13,4% параксилолов. Метаксилол сравнительно меньше подвержен изомеризующему действию хлористого алюминия. При температуре 50° и продолжительности контактирования 20 *ч* в продукте изомеризации метаксилола было установлено 15,0% орто- и 16,0% параизомеров.

В одной из ранее опубликованных работ [10] были сообщены результаты исследованной нами реакции изомерного превращения мета- и ортоксилолов над алюмосиликатами. При температурах, не превышающих 450°, скорости 0,5 : 1 максимальный эффект изомерного превращения достигался в опытах, проведенных под атмосферным давлением, и при применении вакуума. Было показано, что повышение давления усиливает протекание реакции дисмутации исходных ксилолов с образованием заметных количеств толуола и триметилбензола.

Бодекер и Ернер [11] изучали процесс парофазной каталитической изомеризации технического метаксилола (84% метаксилола, 9% параксилола, 5% ортоксилола и ~ 2% этилбензола) над алюмосиликатными катализаторами крекинга. При температуре 515°, скорости подачи сырья 0,7 и атмосферном давлении, наряду с реакцией изомеризации ксилола наблюдалось протекание реакции перераспределения метильных групп. Катализат состоял из смеси 1,2% бензола, 13% толуола, 32,2% метаксилола, 18,9% параксилола, 13,0% ортоксилола, 5,10% этилбензола и 16,5% ароматических углеводородов с 9 углеродными атомами в молекуле. Отдельные опыты были проведены под вакуумом. При этих условиях содержание пара- и ортоксилолов увеличилось от 9 и 5% в сырье до 18—20 и 7—9% в катализате. Применение вакуума, однако, способствовало образованию значительного количества этилбензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Были проведены опыты по изучению реакции деметилирования и изомерного превращения орто-, мета- и параксилолов. В настоящей статье приводятся результаты исследования реакций изомеризации ортоксилола и его деметилирования в присутствии бензола над алюмосиликатами.



Фиг. 1. Лабораторная установка проточного реакционного аппарата, работающая под давлением: *1* — азотный баллон, *2* — сырьевая емкость, *3* — реактор, *4* — трубчатая печь, *5* — реостат, *6* — гальванометр, *7* — редукционный вентиль, *8* — холодильник-конденсатор, *9* — приемник, *10* — холодильник газа, *11* — флютометр, *12* — газовые часы, *13* — газометр

Опыты проводились на лабораторной установке проточного реакционного аппарата, схема которой представлена на фиг.1.

В качестве исходного сырья был использован коксохимический бензол марки х. ч. для криоскопии (начало кипения — 79,74°; конец кипения — 80,10°; бромное число — 0,03; удельный вес — 0,8782; коэффициент рефракции — 1,5010; сульфируемость — 99,6%). Исходный ортоксилол характеризовался следующими показателями: температура кипения 143—144°; d_4^{20} 0,8800; n_D^{20} 1,5050; сульфируемость 100%. Методом окисления было установлено содержание в нем 98,7% ортоксилола и 1,3% метаксилола.

Деметилирование и изомерное превращение ортоксилола в присутствии бензола

Были проведены опыты по исследованию реакции деметилирования ортоксилола и сопряженного метилирования бензола. При этом в процессе переработки смеси упомянутых углеводородов над синтетическим алюмосиликатом, наряду с основными реакциями синтеза толуола, наблюдалось изомерное превращение ортоксилола. Результаты наиболее характерных опытов приведены в табл. 1.

Было изучено влияние температуры, давления и других факторов и установлено оптимальное значение параметров толуольного режима процесса. При однократном пропускании смеси ортоксилола с бензолом при их молярном соотношении 1 : 2, давлении 5 *атм*, температуре 525° и скорости 0,5 : 1, выход катализата составляет 97,1%, кокса — 0,9% и газа — 0,8%. Содержание толуола в катализате равно 20,1%. В ходе процесса часть бензола алкилируется с образованием толуола и содержание его снижается от 58% в исходной смеси до 49,4% в катализате.

Значительная часть ортоксилола деметилируется с образованием толуола, вследствие этого содержание ксилольной фракции снижается от 34,9 до 17,7%. Оставшаяся часть ортоксилола изомеризуется с образованием мета- и параксилолов. Температурный интервал кипения ксилольной фракции заметно снижается и происходит соответствующее уменьшение значения удельного веса и коэффициента рефракции. Повышение давления до 15 *атм* направляет процесс в сторону максимального образования толуола. Содержание его в катализате увеличивается до 27—28%. Выход катализата, кокса и газа (в весовых процентах на исходную смесь) колеблется в пределах 94,3—95,2%; 1,9—2,2%; 1,7—2,3%. Спектральный анализ ксилольной фракции катализата показал присутствие в нем 16% ортоксилола, 38% метаксилола, 23% параксилола и 20% этилбензола.

Полученные данные дают основание полагать, что в процессе каталитической переработки смеси ортоксилола с бензолом, повидимому, реакции деметилирования предшествует изомерное превращение ортоксилола. Образующийся при этом параксилол в условиях опыта сравнительно легко деалкилируется с образованием толуола. Реакция деалкилирования ксилола и сопряженного алкилирования бензола над алюмосиликатами протекает, не сопровождаясь побочными реакциями распада или конденсации. Образования непредельных углеводородов и высококипящих продуктов уплотнения не наблюдается. Иодное число катализата равно нулю, сульфируемость 100%. Бромное число выделенного из катализата толуола равно 0,03, удельный вес его колеблется в пределах 0,8665—0,8670, коэффициент рефракции 1,4969—1,4972.

Исходя из величин превращения бензола и ксилола, а также выхода толуола и триметилбензола, были проведены подсчеты и определены доли основных реакций, принимающих участие в образовании толуола. Полученные данные приведены в табл. 2.

При температуре 525°, скорости 0,5 : 1, продолжительности цикла реакции 50 *мин* и давлении 15 *атм*, доли участия реакции деалкилирования ксилола и сопряженного алкилирования бензола в процессе образования толуола почти равны между собою и колеблются в пределах 44—47%.

Таблица 1

Деалкилирование ортоксилола и сопряженное алкилирование бензола

Характеристика опыта	Исходная смесь: молярное отношение бензола к ортоксилолу = 2 : 1		Температура 525°, скорость 0,5 : 1, время цикла 50 *мин*							
			опыт № 1641		опыт № 1629		опыт № 1630		опыт № 1631	
			давл. 5 *атм*		давл. 15 *атм*		давл. 15 *атм*		давл. 15 *атм*	
	выход фр. в вес. %	n_D^{20}	выход фр. в вес. %	n_D^{20}	выход фр. в вес. %	n_D^{20}	выход фр. в вес. %	n_D^{20}	выход фр. в вес. %	n_D^{20}
1	2		3		4		5		6	
Материальный баланс в вес. %										
Катализат	—		97,1		94,3		95,17		94,73	
Газ	—		0,78		2,31		1,71		2,2	
Кокс	—		0,87		2,2		1,96		1,95	
Потери	—		1,26		1,19		1,16		1,1	
Характеристика катализата										
Начало кипения в °С	79		79,5		80		80		80	
от 80 до 83	58	1,5011	49,40	1,5010	48,37	1,5009	47,90	1,5012	49,37	1,5012
от 83 до 88	—	—	0,50	1,4995	0,53	1,5000	0,73	1,5011	0,33	1,5008
от 88 до 95	0,43	—	0,55	1,4973	0,75	1,4995	0,48	1,5008	0,50	1,5002
от 95 до 103	0,30	—	0,65	1,4980	0,92	1,4984	0,60	1,5000	0,37	1,4995
от 103 до 108	—	—	0,47	1,4972	0,85	1,4982	0,67	1,4991	0,73	1,4985
от 108 до 113	—	—	20,14	1,4966	27,07	1,4969	28,13	1,4972	27,07	1,4972
от 113 до 118	0,35	—	0,65	1,4961	0,90	1,4962	0,60	1,4972	0,62	1,4970
от 118 до 125	—	—	0,60	1,4961	0,77	1,4965	0,78	1,4970	0,60	1,4970
от 125 до 132	0,47	—	0,57	1,4954	0,80	1,4965	0,77	1,4969	0,83	1,4972
от 132 до 136	—	—	0,68	1,4958	0,70	1,4969	0,73	1,4970	0,85	1,4971
от 136 до 142	1,40	1,5025	17,75	1,4972	11,50	1,4972	11,62	1,4982	11,65	1,4979
от 242 до 143	1,48	1,5042	0,68	1,4982	0,75	1,5008	0,70	1,5005	0,65	—
от 143 до 146	34,93	1,5050	1,76	1,5001	1,70	1,5006	0,98	1,5010	0,90	1,5010
от 146 до 150	—	—	0,72	1,5004	1,00	1,5014	0,9	1,5012	0,80	1,5012
от 150 до к. кип.	—	—	2,12	1,5005	1,88	1,5020	1,75	1,5013	2,13	1,5019

1	2	3	4	5	6
Конец кипения в °С	145	162,5	164	162	162,8
Общий выход	97,36	96,27	97,50	97,36	97,40
Остаток	1,87	2,80	2,25	1,87	1,90
Потери	0,77	0,93	0,25	0,77	0,70
d_4^{20}	0,8796	0,8724	0,8732	0,8725	0,8722
n_D^{20}	1,5012	1,4995	1,5000	1,5000	1,4992
Иодное число	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Сульфируемость в %	100%	100%	100%	100%	100%
Характеристика фракций					
Фр. с т. кип. 78—83°					
Выход на катализат в вес. %	58,0	49,40	48,37	47,90	49,37
d_4^{20}	0,8788	0,8788	0,8778	0,8780	0,8778
n_D^{20}	1,5011	1,5010	1,5009	1,5012	1,5012
Бромное число	0,02	0,04	0,06	0,04	0,05
Сульфируемость в %	100	100	100	100	100
Фр. с т. кип. 108—113°					
Выход на катализат в вес. %	0,35	20,15	27,07	28,13	27,07
d_4^{20}	—	0,8669	0,8669	0,8662	0,8674
n_D^{20}	—	1,4966	1,4969	1,4972	1,4972
Бромное число	—	0,04	0,03	0,03	100%
Сульфируемость в %	—	—	—	—	—
Фр. с т. кип. 136—142°					
Выход на катализат в вес. %	34,93*	17,75	11,50	11,62	11,65
d_4^{20}	0,8800	0,8647	0,8648	0,8647	0,8650
n_D^{20}	1,5050	1,4972	1,4972	1,4982	1,4979
Бромное число	0,03	0,06	0,04	0,04	0,05
Сульфируемость в %	100	100	100	100	100

* Выкипает в интервале 143—146°.

Доля участия реакции дисмутации ксилола при этом составляет 9—10%. При каталитической переработке смеси ортоксилола с бензолом наряду с упомянутыми реакциями и реакцией перераспределения водорода, не исключено небольшое протекание реакции гидрогенолиза одной метильной

Таблица 2

Основная характеристика процесса каталитической переработки смеси ортоксилола с бензолом над синтетическими алюмосиликатными катализаторами

Условия опытов				Деметилирование и сопряженное метилирование				Перераспределение метильных групп (дисмутация ксилола)		Расход ксилола	
				Количество образующегося толуола							
				за счет метилирования бензола		за счет деметилирования ксилола		за счет дисмутации ксилола			
температура в °C	давление в *атм*	скорость в объемах сырья на 1 объем катализатора в час	продолжительность цикла в минутах	в *г*	в % на общий выход толуола	в *г*	в % на общий выход толуола	в *г*	в % на общий выход толуола	на реакции деметилировании и дисмутации ксилола в *г*	конверсия ксилола в *г*
525	15	0,5 : 1	50	12,61	45,7	12,05	43,7	2,91	10,6	20,59	23,38
25	15	0,5 : 1	50	13,57	47,3	12,47	43,5	2,63	9,14	20,45	23,73

группы ксилола с образованием толуола и метана. Проведенные анализы показали, что газообразные продукты реакции представляют главным образом смесь метана с водородом.

Каталитическая переработка смеси ортоксилола с бензолом над алюмосиликатами при оптимальных условиях толуольного режима процесса характеризуется совместным протеканием следующих основных реакций:

1) Деметилирование ксилола и сопряженное метилирование бензола

2) Перераспределение метильных групп по схеме реакции дисмутации ксилола

3) Изомерное превращение ортоксилола с образованием мета- и параизомеров

Образование этилбензола происходит, повидимому, вследствие алкилирования бензола осколками, полученными при распаде коксообразующих высокомолекулярных продуктов уплотнения.

Изомерное превращение ортоксилола

Была проведена серия опытов по изучению реакции изомерного превращения ортоксилола над синтетическим алюмосиликатным катализатором. Изучалось влияние давления, температуры и установлено оптимальное значение процесса изомеризации. Анализ полученных ксилольных фракций проводился методом окисления по Ульману [12]. Ксилольные фракции изомеризата опытов, проведенных при оптимальных условиях процесса, подвергались спектральному анализу. Кроме этого, полученные при окислении смеси фталевых кислот исследовались методом рентгенографического анализа [13].

На основании полученных экспериментальных данных установлено, что применение давлений ускоряет реакции дисмутации ксилола. Вследствие этого в продуктах реакции содержание толуола и триметилбензола с повышением давления заметно увеличивается. При атмосферном давлении в интервале температур 400—450° процесс характеризуется главным образом изомерным превращением ксилола. Результаты опытов по изомеризации ортоксилола приведены в табл. 3.

При 400° и скорости подачи продукта 0,5 однократное пропускание ортоксилола над катализатором приводит к образованию 97,9% катализата, 0,6% кокса и 0,02% газа. Начало кипения катализата 107°, конец кипения — 158°. Содержание толуола в катализате составляет 1,2%. Значительная часть ортоксилола изомеризуется и переходит во фракцию, выкипающую в пределах 136—140°. Таким образом, выход этой фракции увеличивается от 1,3% в сырье до 58,5% в катализате. Соответственно происходит снижение удельного веса катализата от 0,8803 до 0,8702. Коэффициент рефракции продукта снижается от 1,5055 до 1,4985. Анализ фракции методом окисления показал содержание в ней 29,0% орто-, 48,8% мета- и 22,2% параксилолов.

Повышение температуры до 450° углубляет реакцию изомеризации. Выход фракции с т. кип. 136—140° увеличивается до 69%. Происходит резкое снижение выхода фракции ортоксилола (9,9%). Наблюдается некоторое усиление реакции дисмутации ксилола, что приводит к увеличению выхода фракции толуола и триметилбензола. Содержание орто-, мета- и параксилолов в полученной фракции с т. кип. 136—140° соответственно составляет: 30,3, 47,1 и 22,6%. Анализ этой фракции методом спектров комбинационного рассеяния показал содержание в ней 35% орто-, 43% мета- и 22% параксилолов.

Дальнейшее повышение температуры до 500 и 525° заметно усиливает протекание реакции диспропорционирования метильных групп. Полученный при температуре 525° катализат характеризуется сравнительно большим содержанием параксилола, однако при этом значительная часть исходного ортоксилола расходуется на образование толуола и триметилбензола, что в целом снижает эффект изомеризационного процесса.

Из приведенных данных анализа катализатов видно, что максимальный эффект изомерного превращения ортоксилола в пара- и метаизомеры над синтетическими алюмосиликатами достигается при атмосферном давлении в интервале температур 450—500°.

Значительный практический интерес представляет изомерное превращение метаксилола, большие ресурсы последнего открывают широкие перспективы для промышленного развития производства параксилола. Максимальный эффект изомерного превращения метаксилола, как показали данные наших исследований, достигается в интервале температур 400—450° при применении вакуума. Результаты этих работ будут опубликованы в следующем сообщении.

Таблица 3

Изомерное превращение ортоксилола над алюмосиликатом

Характеристика опыта	Ортоксилол	Давление 1 *атм*; скорость 0,5 : 1; время цикла 30 *мин*			
		400°	450°	500°	525°
Материальный баланс в вес. %					
Катализат	—	97,90	97,59	97,19	96,53
Кокс	—	0,57	0,90	1,10	1,41
Газ	—	0,02	0,12	0,27	0,35
Потери	—	1,43	1,38	1,43	1,49
Характеристика катализата					
Начало кипения в °С	139,5	107	105	106	106
до 108°	—	—	0,50	0,80	0,92
от 108 до 113	—	1,20	1,80	4,60	6,12
от 113 до 118	—	0,63	1,76	0,90	0,94
от 118 до 125	—	0,50	1,40	0,94	0,90
от 125 до 132	—	0,98	1,76	0,92	0,86
от 132 до 136	—	0,80	1,70	0,98	0,90
от 136 до 140	1,33	58,55	69,16	65,08	54,00
от 140 до 146	91,73	30,18	9,90	7,96	14,52
от 146 до 150	—	0,85	1,80	2,96	2,20
от 150 до 160	—	2,08	3,06	4,80	4,96
от 160 до к. кип.	—	—	2,70	3,80	9,00
Конец кипения в °С	144,2	158	163	164	163,7
Общий выход в вес. %	93,06	94,77	95,54	93,74	95,32
Остаток в вес. %	4,46	3,75	3,05	4,97	3,65
Потери в вес. %	2,48	1,48	1,41	1,29	1,03
d_4^{20}	0,8803	0,8702	0,8715	0,8693	0,8702
n_D^{20}	1,5055	1,4985	1,5003	1,5003	1,5001
Характеристика фракций					
Фр. с т. кип. 136—140°					
Выход на катализат в вес. %	1,33	58,55	69,16	65,08	54,0
d_4^{20}	0,8802	0,8715	0,8696	0,8659	0,8681
n_D^{20}	1,5052	1,4990	1,4994	1,4988	1,4990
Химический состав					
Ортоксилол	98,7	29,0	30,3	34,5	27,8
Метаксилол	1,3	48,8	47,1	42,0	46,3
Параксилол	—	22,2	22,6	23,5	25,9
Фр. с т. кип. 140—146°					
Выход на катализат в вес. %	91,06	30,18	9,90	7,96	14,52
d_4^{20}	0,8800	0,8799	0,8785	—	—
n_D^{20}	1,5051	1,5045	1,5022	—	—
Фр. с т. кип. 108—113°					
Выход на катализат в вес. %	—	1,20	1,80	4,60	6,12
d_4^{20}	—	—	—	0,8665	0,8673
n_D^{20}	—	—	—	1,4968	1,4965

ВЫВОДЫ

1. Исследована реакция деметилирования ортоксилола и сопряженного метилирования бензола над синтетическим алюмосиликатным катализатором. Установлено, что при оптимальной температуре 525°, скорости 0,5 объемов продукта, на единицу объема катализатора в час и продолжительности цикла, равном 50 *мин*, применение давления (10—15 *атм*) направляет процесс в сторону максимального образования толуола, выход которого составляет 27—28% на катализат.

2. В образовании толуола, наряду с реакцией деметилирования ортоксилола, важное значение приобретает реакция сопряженного метилирования бензола. Небольшое количество толуола образуется за счет реакции дисмутации ксилола. Ортоксилол подвергается глубокой изомеризации с образованием мета- и параизомеров.

3. Изучена реакция изомеризации ортоксилола. Установлено, что максимальный эффект изомерного превращения его над синтетическим алюмосиликатом достигается в интервале температур 450—500°. При этом в результате однократного пропускания ортоксилола ~ 50—60% его превращается в пара- и метаксилолы. В ксилольной фракции изомеризата содержание параксилола составляет 22—23,5%.

Институт нефти
Академии наук СССР

Поступило
16.XII.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Ф. Добрянский и Е. Ф. Сапрыкин, ЖОХ **9**, 1313 (1938).
2. G. Baddeley, I. I. Kenner, J. Chem. Soc. **1935**, 303.
3. R. Anschutz, H. Immendorf, Ber. **18**, 657 (1885).
4. R. Heise, A. Töll, Ann. **270**, 155 (1892).
5. O. Jacobsen, Ber. **18**, 338 (1885).
6. L. I. Smith, O. W. Cass, J. Am. Chem. Soc. **54**, 1614 (1932).
7. G. Egloff, G. Hulla, V. I. Komarewsky, Isomerization of pure Hydrocarbons. N. Y., 1942.
8. I. F. Norris, D. Rubinstein, J. Am. Chem. Soc. **62**, 1298 (1940).
9. I. F. Norris, G. T. Vaale, J. Am. Chem. Soc. **61**, 2134 (1939).
10. Ю. Г. Мамедалиев, А. В. Топчиев, Г. М. Мамедалиев и Г. Н. Сулейманов, ДАН **106**, 1027 (1956).
11. E. R. Bodeker a. W. E. Erner, J. Am. Chem. Soc. **76**, 5, 3591 (1954).
12. F. Ullmann, J. Bex Uzbachian, Ber., **36**, 1797 (1903).
13. Ю. Г. Мамедалиев, И. Г. Исмаил-заде и др., ДАН **102**, № 3 (1955).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА и А. И. МАЛЫШЕВ

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ИЗОПРОПИЛЦИКЛОПРОПАНА И ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОПРОПАНА В ПАРОВОЙ ФАЗЕ

Как было недавно нами показано [1], трехчленное кольцо в изопропилциклопропане при комнатной температуре в среде спирта и в присутствии платиновой или палладиевой черни совершенно не подвергается гидрогенолизу. В то же время трехчленное кольцо в изопропенилциклопропане в тех же условиях и с теми же катализаторами подвергается гидрогенолизу полностью или частично. Так, в присутствии палладиевой черни [2] к молекуле изопропенилциклопропана присоединяются две молекулы водорода и образуется один углеводород 2-метилпентан, а в присутствии платиновой черни [1] с присоединением 1,3 *мол* водорода образуется смесь, состоящая из 30% 2-метилпентана и 70% изопропилциклопропана. Следует отметить, что при длительном взбалтывании изопропенилциклопропана с восстановленным палладиевым катализатором в отсутствие водорода он остается неизмененным [2].

Наблюдавшийся при гидрировании изопропенилциклопропана разрыв соседней с заместителем C—C-связи трехчленного кольца не согласуется с рядом описанных в литературе случаев, когда почти без исключений водород в присутствии катализаторов присоединяется по C — C-связи алкилциклопропана, лежащей напротив заместителя [3—5]. Это обстоятельство побудило нас высказать предположение, что причиной иного течения гидрогенолиза трехчленного кольца в изопропенилциклопропане является сопряжение кольца с двойной связью в боковой цепи, которое снижает устойчивость C — C-связей (3—4 или 3—4′), соседних с заместителем

$$\begin{matrix} \overset{4}{CH_2} & & & & \\ | & \searrow & \overset{3}{CH} - & \overset{2}{C} = & \overset{1}{CH_2} \\ | & \nearrow & & | & \\ \underset{4'}{CH_2} & & & CH_3 & \end{matrix}$$

Необходимо отметить, что описанные в литературе случаи каталитического гидрогенолиза алкилциклопропанов проводились не в указанных выше условиях, а при более высокой температуре (70—150°) и без растворителя. Поэтому в настоящей работе был изучен гидрогенолиз как изопропил-, так и изопропенилциклопропана в паровой фазе в присутствии платины и палладия с соблюдением одинаковых условий опыта для обоих углеводородов.

Оказалось, что при этом изопропилциклопропан нацело гидрогенолизуется при температуре 120° * и объемной скорости 0,2, причем, независимо от применяемого катализатора, получается лишь 2,3-диметилбутан — продукт разрыва C — C-связи кольца, лежащей напротив заместителя:

$$\begin{matrix} CH_2 & \searrow & & & CH_3 \\ \leftarrow - + - - & & CH - & CH & \\ CH_2 & \nearrow & & & CH_3 \end{matrix} \xrightarrow[H_2,\ 120^\circ]{Pt, Pd} \begin{matrix} CH_3 - & CH - & CH - & CH_3 \\ & | & | & \\ & CH_3 & CH_3 & \end{matrix}$$

* Гидрогенолиз идет и при более низкой температуре, начиная от 80°.

Опыты по гидрированию в тех же условиях изопропенилциклопропана показали, что, как и при гидрировании в жидкой фазе при комнатной температуре, состав катализата зависит от применяемого катализатора. Над палладированным углем и здесь в качестве единственного продукта гидрирования получается 2-метилпентан, тогда как в присутствии платинированного угля получается смесь 2-метилпентана и 2,3-диметилбутана, причем 2,3-диметилбутан получается, очевидно, вследствие идущего при этой температуре гидрогенолиза первоначально образующегося изопропилциклопропана:

$$\underset{\diagdown\,CH_2\,\diagup}{CH_2 - CH} - \underset{|\\CH_3}{C} = CH_2 \xrightarrow[Pd,\ 20^\circ,\ 120^\circ]{H_2} CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{|\\CH_3}{CH} - CH_3$$

$$\underset{\diagdown\,CH_2\,\diagup}{CH_2 - CH} - \underset{|\\CH_3}{C} = CH_2 \xrightarrow[Pt,\ 20^\circ,\ 120^\circ]{H_2} \begin{cases} CH_3 - CH_2 - CH_2 - \underset{|\\CH_3}{CH} - CH_3 \\ \underset{\diagdown\,CH_2\,\diagup}{CH_2 - CH} - CH(CH_3)_2 \xrightarrow[120^\circ]{Pt} CH_3 - \underset{|\\CH_3}{CH} - \underset{|\\CH_3}{CH} - CH_3 \end{cases}$$

Изопропенилциклопропан был получен по известной схеме [6]

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2OH \rightarrow CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - CH_2Br \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_3 - CO - \underset{\diagdown\,CH_2\,\diagup}{CH - CH_2} \rightarrow (CH_3)_2\underset{|\\OH}{C} - \underset{\diagdown\,CH_2\,\diagup}{CH - CH_2} \rightarrow$$

$$\rightarrow CH_2{=}\underset{|\\CH_3}{C} - \underset{\diagdown\,CH_2\,\diagup}{CH - CH_2}$$

Изопропилциклопропан был получен гидрированием изопропенилциклопропана в присутствии медно-хромового катализатора. Однако, вопреки данным Слэби [7], нам не удалось получить этим способом чистый углеводород. Во всех случаях получался изопропилциклопропан с примесью 2-метилпентана. После перегонки смеси на колонке эффективностью в 70 теоретических тарелок был получен изопропилциклопропан, чистота которого оценена нами примерно в 97%. С таким углеводородом проводились все описанные ниже опыты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ацетопропилбромид. 204 *г* (2,0 *мол*) ацетопропилового спирта [т. кип. 103—108° (20 *мм*); n_D^{20} 1,4395] смешивались при комнатной температуре с 600 *мл* 55%-ной бромистоводородной кислоты (уд. вес 1,59). Через 10 *ч* реакционная масса выливалась в четырехкратный объем воды. Бромид трижды экстрагировался эфиром. После сушки и отгонки эфира продукт реакции разгонялся. Получено 220,0 *г* (выход 63,0% от теорет.) ацетопропилбромида с т. кип. 76—77° (10 *мм*); n_D^{20} 1,4693; d_4^{20} 1, 3895.

Ацетилтриметилен. К 100 *г* (0,6 *мол*) свежеперегнанного ацетопропилбромида прибавлялось 10 *мл* воды, после чего небольшими порциями при энергичном встряхивании туда всыпалось 48,0 *г* (1,17 *мол*) порошкообразного едкого кали. Реакция проходила со значительным выделением тепла и заканчивалась через несколько минут. К реакционной массе добавлялась вода, кетон отгонялся с водяным паром, высаливался поташом, отделялся и сушился. После перегонки на колонке со стеклянной насадкой эффективностью в 30 теоретических тарелок было получено 44,2 *г* кетона (выход 76,0% теорет.) с т. кип. 112,8—113,0° (760 *мм*); n_D^{20} 1, 4248; d_4^{20} 0,8993.

Диметилциклопропилкарбинол. В прибор для проведения реакции Гриньяра помещалось 146,0 *г* (6,0 *мол*) магниевых стружек и 500 *мл* абсолютного эфира и туда же пропускался из баллона хлористый метил до тех пор, пока не вступала в реакцию основная масса магния. Реакционная смесь нагревалась при перемешивании в течение часа и затем охлаждалась до + 5° в токе азота. При этой температуре к ней прибавлялся раствор 420,0 *г* перегнанного метилциклопропилкетона в 1 *л* абсолютного эфира. Колба нагревалась в течение 8 *ч* (кипение эфира), после чего охлаждалась, и содержимое ее выливалось на лед *. После экстрагирования и сушки эфир отгонялся, а карбинол перегонялся на колонке со стеклянной насадкой эффективностью в 30 теоретических тарелок. Получено 298,0 *г* карбинола с т. кип. 123,5—123,7° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4333; d_4^{20} 0,8792; выход 60% от теорет.

Изопропенилциклопропан. 99,2 *г* (1,0 *мол*) диметилциклопропилкарбинола и 2 капли концентрированной серной кислоты нагревались в колбе, соединенной с колонкой со стеклянной насадкой. Образующийся при этом изопропенилциклопропан отгонялся, промывался водой, сушился и кипятился над металлическим натрием. После разгонки на колонке эффективностью в 40 теоретических тарелок получено 60,0 *г* изопропенилциклопропана с т. кип. 70,5° (760 *мм*); n_D^{20} 1,4255; d_4^{20} 0,7517; выход — 74% от теорет. Литературные константы: т. кип. 70,33° (760 *мм*); n_D^{20} 1,42550; d_4^{20} 0,75153 [8].

Изопропилциклопропан. В автоклав емкостью 0,5 *л* загружалось 82,8 *г* (1,0 *мол*) изопропенилциклопропана, 62 *мл* перегнанного этилового спирта и 8,3 *г* медно-хромового катализатора, приготовленного по описанной в литературе методике [9]. Гидрирование шло при 100—130° и давлении водорода 105—140 *атм*. Поглощение водорода наблюдалось лишь после 6—8 *ч* нагревания и заканчивалось за 48 *ч*. Продукт реакции отделялся от катализатора и отгонялся. После промывки водой он кипятился над металлическим натрием и перегонялся на колонке эффективностью в 60 теоретических тарелок. Результаты разгонки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Фракции	Т. кип. в °С	Количество в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °С
I	54,2—58,4	2,9	1,3840	—	—
II	58,4	18,1	1,3859	0,6968	34,9
III	58,4- 58,5	17,1	1,3854	0,6958	—
IV	58,5—58,6	7,4	1,3852	—	—
V	Остаток	20,0	1,3775	—	—
	Потери	2,4	—	—	—

Фракция II представляет собой изопропилциклопропан с примесью ~3% 2-метилпентана. Литературные данные о константах изопропилциклопропана [8]: т. кип. 58,37° (760 *мм*); n_D^{0} 1,38639; d_4^{20} 0,69829.

Гидрирование углеводородов в паровой фазе проводилось в проточной системе по ранее описанной нами методике [4]. Катализаторы — палладированный и платинированный уголь — готовились по Зелинскому и Туровой [10]. Платинированный уголь характеризовался по разрыву циклопентана [11]. Катализат после пропускания циклопентана с объемной скоростью 1,0 при температуре 300° содержал 55% н. пентана. Результаты опытов гидрирования приведены в табл. 2.

Результаты разгонок катализатов серий I, II и III приведены в табл. 3.

* К 2—3 *кг* льда прибавлялось ~ 400 *мл* ледяной уксусной кислоты.

Таблица 2

Катализатор	Серия опытов *	Углеводород	Температура в °C	Объемная скорость в $ч^{-1}$	n_D^{20}
Pd на угле 10 *мл* (2,7 *г*)	I	Изопропилциклопропан	150 120 80 70	0,2 0,2 0,2 0,2	1,3743 1,3743 1,3743 1,3743
	II	Изопропенилциклопропан	120 120 120	0,2 0,2 0,2	1,3713 1,3713 1,3713
Pt на угле 10 *мл* (2,9 *г*)	III	Изопропилциклопропан	150 120 80 70	0,2 0,2 0,2 0,2	1,3743 1,3743 1,3743 1,3750**
	IV	Изопропенилциклопропан	120 120	0,2 0,2	1,3731 1,3731***

* Все катализаты опытов одной серии соединялись вместе и разгонялись.
** Катализат, полученный при 70°, не сливался с катализатами других опытов этой серии.
*** Накоплено 12,0 *мл* катализата.

Таблица 3

Серия опытов	Количество вещества в *г*	Т. кип. в °C (*p* в *мм* рт. ст.)	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °C
I	5,4	57,3—57,7 (742,5)	1,3742	0,6598	72,2
II	4,1	58,5—58,8 (733,2)	1,3713	0,6530	73,7
III	3,9	57,1—57,5 (742,3)	1,3743	0,6600	72,0

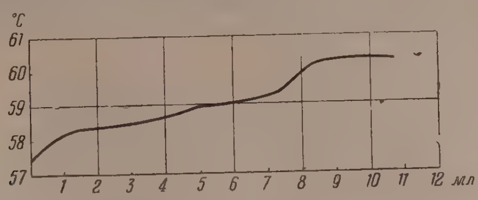
Литературные данные о константах 2-метилпентана и 2,3-диметилбутана приведены в табл. 4.

Таблица 4

Углеводород	Т. кип. в °C	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °C (кр.)
2-Метилпентан [12]	60,271	1,3715	0,6532	74,6
2,3-Диметилбутан [12[	57,99	1,3750	0,6616	71,9

Из сравнения данных табл. 3 и 4 ясно, что при гидрировании изопропилциклопропана (серии I и III) над платинированным и палладированным углем получается 2,3-диметилбутан, константы которого немного отличаются от литературных вследствие примеси 2-метилпентана к исходному изопропилциклопропану, а при гидрировании изопропенилциклопропана над палладированным углем (серия II) получается 2-метилпентан. Катализат серии IV разгонялся на колонке с медной насадкой эффективностью в 30 теоретических тарелок.

Результаты разгонки приведены в табл. 5 и на фигуре.



В разгонку взято 12,0 *мл* (7,9 *г*) вещества; n_D^{20} 1,3731; d_4^{20} 0,6575. К концу перегонки в колбу было прибавлено в качестве вытеснителя 10 *мл* н. гептана.

Таблица 5

Фракции	Температура в °C (760 *мм*)	Количество в *г*	n_D^{20}	d_4^{20}	Анилиновая точка в °C
I	57,6—58,5	1,6	1,3752	0,6634	70,6
II	58,5—58,8	1,4	1,3739	0,6599	—
III	58,8—60,3	3,3	1,3722	0,6563	—
IV	60,3—60,4	0,7	1,3712	0,6532	73,9
	Потери	0,9			

Данные табл. 5 и фигуры позволяют сделать заключение, что катализат опытов серии IV представляет собой смесь приблизительно равных количеств 2-метилпентана и 2,3-диметилбутана, разделить которую на данной колонке невозможно вследствие близости температур кипения углеводородов.

ВЫВОДЫ

1. Изучено гидрирование изопропил- и изопропенилциклопропана над палладированным и платинированным углем при температуре 120° и объемной скорости 0,2.

2. Найдены существенные различия в поведении обоих углеводородов в реакции каталитического гидрирования: изопропилциклопропан, независимо от катализатора, превращается в 2,3-диметилбутан; изопропенилциклопропан в присутствии палладия превращается в 2-метилпентан, а в присутствии платины — в смесь 2-метилпентана и 2,3-диметилбутана.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
18.XI.1955

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 1102.
2. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев, В. Т. Алексанян и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН **1956**, 36.
3. Н. М. Кижнер, ЖРХО **44**, 165 (1912); **45**, 1770 (1913); Н. А. Розанов, ЖРХО 48, 175 (1916).
4. М. Ю. Лукина, В. А. Оводова и Б. А. Казанский, ДАН **97**, 683 (1954).
5. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и В. А. Оводова, Изв. АН СССР, ОХН **1954**, 878.
6. Lipp, Ber. **22**, 1208 (1899); М. Идзьковская и Е. Е. Вагнер, ЖРХО **30**, 265 (1898); Я. М. Слободин, И. Н. Шохор, ЖОХ **21**, 11, 2004 (1951); R. V. Volkenburgh, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. **71**, 172 (1949); Y. A. Slabey, P. H. Wise, J. Am. Chem. Soc. **74**, 1473 (1952).
7. Y. A. Slabey, P. H. Wise, J. Am. Chem. Soc. **74**, 3887 (1952).
8. Y. A. Slabey, P. H. Wise, L. C. Gibbons, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1518 (1949).
9. Синтезы органических препаратов, **2**, 1949, стр. 301.
10. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, **2**, 1941, стр. 151, 244.
11. Б. А. Казанский и Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, ОХН **1947**, 29.
12. Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел, М.— Л., 1953.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК

1956, № 10

А. А. ТОЛСТОПЯТОВА, А. А. БАЛАНДИН и Э. М. ДМИТРИЕВ

КИНЕТИКА ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ ИЗОПРОПИЛОВОГО И ЭТИЛОВОГО СПИРТОВ НА ЗАКИСИ МАРГАНЦА

Закись марганца является хорошим и дешевым катализатором кетонизации кислот. Как показали еще Сабатье и Майль [1], на MnO жирные кислоты декарбоксилируются при 400—450° с хорошим выходом, образуя кетоны; так, например, адипиновая кислота дает циклопентанон и т. д. Зелинский и Ряхина [2] осуществили с закисью марганца кетонизацию нафтеновых кислот. Имеется также ряд работ [3] по дегидрогенизации спиртов на MnO; в этих работах указывается, что дегидрогенизация протекает без побочных реакций, хотя активность MnO меньше, чем меди и других катализаторов. Кинетическое исследование реакции дегидрогенизации спиртов на закиси марганца было предпринято нами впервые: в работе одного из нас [4] исследовалась скорость дегидрогенизации циклогексанола, а в настоящей работе изучена кинетика дегидрогенизации этилового и изопропилового спиртов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

а) Аппаратура. Кинетические опыты проводились нами в обычной проточной установке с автоматической подачей вещества. Объем выделяющегося газа измерялся в эвдиометре с постоянным нижним уровнем с точностью до 0,5 *мл*. Конец кармана хромельалюмелевой термопары находился в середине слоя катализатора. Температура регистрировалась потенциометром с точностью 0,5°. Реактор — кварцевая трубка диаметром 16 *мм*, соединялась посредством шлифов со шприцем, действующим автоматически, и с приемником, снабженным обратным холодильником с водяным охлаждением.

б) Исходные вещества. Продажный этиловый спирт (ректификат) перегонялся с дефлегматором и имел d_4^{15} 0,8118, что соответствует 93,93 вес. % или 94,0 *мол* % спирта. Изопропиловый спирт абсолютировался путем 20-часового кипячения с негашеной известью и перегонялся с дефлегматором. Для опытов была использована фракция с т. кип 81,5—82° (75 *мм*); n_D^{20} 1,5782 и d_4^{20} 0,7867 (литературные данные: n_D^{20} 1,5770 и d_4^{20} 0,7870 [5]. Ацетон для приготовления бинарных смесей с изопропиловым спиртом очищался кипячением в течение 6 *ч* с $KMnO_4$, перегонялся с дефлегматором и вторично перегонялся над плавленым поташом. Полученный ацетон имел следующие константы: т. кип. 56° (752 *мм*); n_D^{20} 1,3590; d_4^{20} 0,7920 (литературные данные n_D^{20} 1,3583 [6] и d_4^{20}0,7906 [7]).

Бинарные смеси изопропилового спирта с ацетоном приготовлялись смешением соответствующих объемов изопропилового спирта и ацетона; они содержали 24,98; 49,32 и 73,75 *мол.* % $(CH_3)_2CHOH$. Вследствие малых различий в удельных весах смесей скорость пропускания для всех смесей была одинакова. Нужный процентный состав в молях для смесей с водородом достигался изменением скорости подачи спирта и различной силой тока, питающего электролизер. Для каждой смеси рассчитывалась нужная сила тока по закону Фарадея. Количество выделяющегося водорода про-

верялось по эвдиометру, чтобы убедиться в отсутствии осложнений. Водород получался электролизом раствора NaOH, очищался от O_2 над Pd и сушился H_2SO_4.

в) Катализаторы. Закись марганца готовилась из азотнокислого марганца (х. ч.) и кристаллической соды (ч.). Насыщенный раствор $Mn(NO_3)_2$ приливался по каплям при помешивании к 10%-ному раствору соды; при этом брался избыток соды (на 5% больше по отношению к рассчитанному). Сливание растворов производилось при 45°. Белый осадок $MnCO_3$ промывался декантацией дестиллированной водой до отрицательной реакции на NO_3' (с сернокислым раствором дифениламина), отфильтровывался и отжимался на глиняной тарелке между листами фильтровальной бумаги.

В виде пасты $MnCO_3$ помещался в стеклянную трубку диаметром 35 *мм* и нагревался в электропечи в атмосфере азота при 200° в течение 3 *ч* (до прекращения выделения воды), а затем охлаждался. После этого $MnCO_3$ помещался в реакционную кварцевую трубку. Разложение $MnCO_3$ велось при 400° в течение 4 *ч* в токе сухого азота. Полнота разложения карбоната определялась по отсутствию CO_2 в выходящих газах. Для создания восстановительной атмосферы первоначально применялся метиловый спирт. Для этого дважды перегнанный продажный метиловый спирт вводился в реакционную трубку из шприца со скоростью 0,2 *мл/мин* при 400°. Такой способ восстановления до MnO применялся во всех вышеупомянутых работах с этим катализатором [1—3].

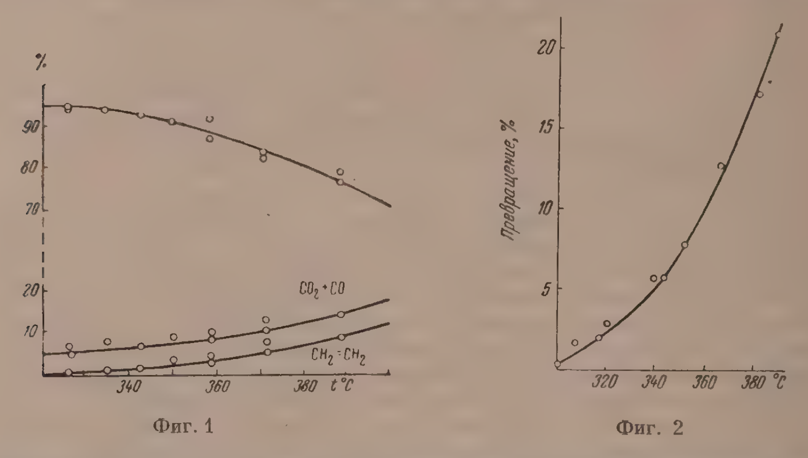
Мы нашли, что при разложении $MnCO_3$ метиловый спирт может быть с успехом заменен водородом; водород способен также при не слишком сильном отравлении восстанавливать активность катализатора. В дальнейшем разложение всегда производилось при пропускании тока электролитического водорода, очищенного от кислорода и высушенного при температуре опыта (350—420°) в течение 2 *ч* до прекращения выделения воды. В первых опытах катализатор применялся в виде порошка. Такой катализатор быстро распылялся. В дальнейшем пользовались катализатором в формованном виде. Полученный таким образом катализатор бледно-зеленого цвета при соприкосновении с воздухом сразу изменял свой цвет на коричневый. Реакция окисления закиси марганца сильно экзотермична, поэтому наблюдается резкое повышение температуры в первые минуты пропускания воздуха при регенерации катализатора.

г) Порядок проведения опытов. Восстановленный в реакционной трубке катализатор уже больше не соприкасался с воздухом и во время и после опытов находился в атмосфере азота, водорода или паров спирта. При нагревании печи катализатор находился в токе азота. По достижении требуемой температуры ток азота прекращался и из шприца вводилось в реактор реагирующее вещество. После установления стационарного состояния регулярно проводился отсчет выделившегося газа в миллилитрах. Опыт продолжался 30—35 *мин*. В промежутке между опытами пропускался водород, а перед началом следующего опыта — ток азота. Объем выделившегося газа приводили к нормальным условиям. Газ анализировался на приборе ВТИ. Далее рассматриваются отдельно результаты для этилового и изопропилового спиртов.

Дегидрогенизация этилового спирта

Опыты по дегидрогенизации этилового спирта проводились в интервале температур 295—400°. Скорость пропускания спирта 0,2 *мл/мин*. Всего было проведено 80 опытов с четырьмя порциями одного и того же катализатора, причем в опытах 1—45 длина слоя катализатора была 15 *см* и катализатор восстанавливался метиловым спиртом, а в опытах 46—80 длина слоя катализатора равнялась 7,5 *см* и катализатор восстанавливался водородом. Активность катализатора была постоянной в течение 15—

20 опытов, однако после 8—10 *ч* работы активность катализатора падала и восстановить прежнюю активность не удавалось. Выделявшиеся газы содержали: водорода 70—95%, непредельных углеводоров 1—12%, углекислого газа 4—10%, окиси углерода 1—5%, предельных углеводородов 0,5—2%. С повышением температуры количество выделившегося газа



Фиг. 1

Фиг. 2

возрастает. Однако содержание водорода в газе уменьшается и одновременно возрастает содержание непредельных углеводородов и углекислого газа.

На фиг. 1 изображена зависимость состава газа от температуры. Из этого графика и общего количества газа, выделившегося в 3 *мин* (н. т. д), производились вычисления значений m (количества миллилитров водорода в 3 *мин* при н. т. д). На фиг. 2 дана зависимость глубины превращения спирта от температуры. Водород, пошедший на гидрирование, не учитывался вследствие небольшого содержания предельных углеводородов. Для каждой новой порции катализатора определялась энергия активации ε_1, ε_2, ε_3, ε_4 (ε_1 — для первой порции, ε_2 — для второй и т. д.). Эти данные представлены в табл. 1 и на фиг. 3—6.

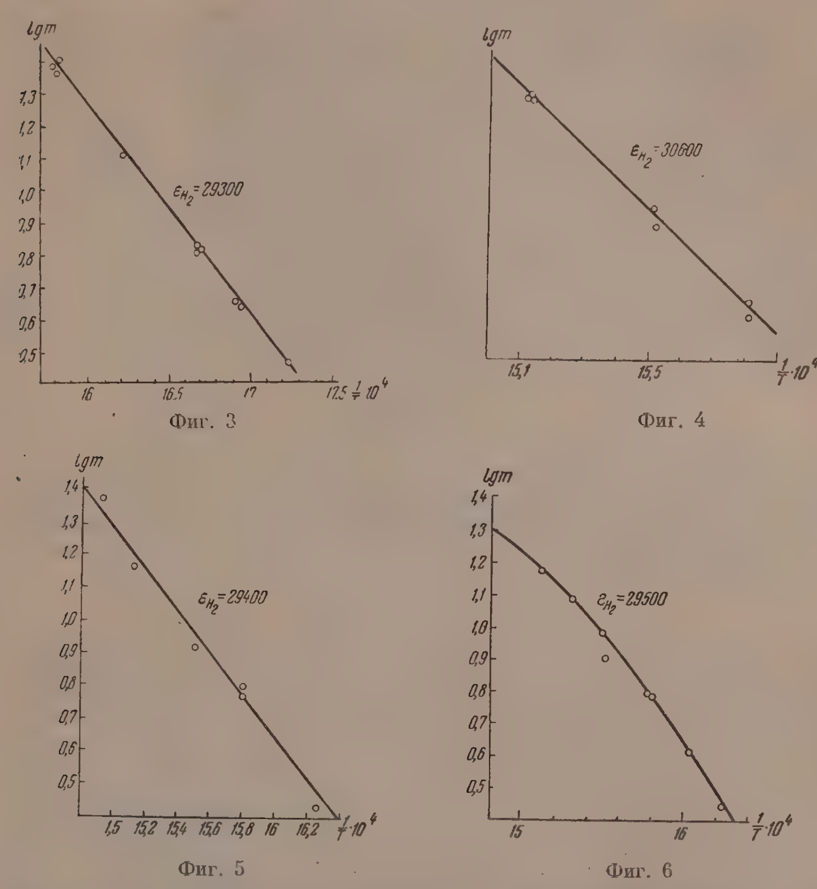
Таблица 1

№ опыта	Температура опыта в °C	m	№ опыта	Температура опыта в °C	m	№ опыта	Температура опыта в °C	m	№ опыта	Температура опыта в °C	m
11	307,5	2,9	25	359,5	16,6	44	343	2,7	46	343	2,8
12	317,7	4,5	28	359,5	15,2	37	359,5	5,9	50	350	4,2
20	317,7	3,8	29	371,5	24,2	42	359,5	6,5	57	359,5	6,2
13	326,5	6,6	31	371,5	26,8	38	371,5	7,7	63	359,5	6,2
17	326,5	6,3	33	371,5	22,2	41	371,5	8,5	62	371,5	7,8
18	326,5	6,4	27	388,5	44,4	43	371,5	8,0	64	371,5	9,5
24	343	12,6	30	388,5	44,6	40	388,5	15,1	67	380	12,2
16	343	12,5	32	388,5	44,2	39	400	26,5	66	388,5	14,4
15	359,5	23,1									
19	359,5	24,6									
21	359,5	24,5		$\varepsilon_2 = 30\,600$			$\varepsilon_3 = 29\,400$			$\varepsilon_4 = 29\,500$	
	$\varepsilon_1 = 29\,300$										

Энергия активации ε вычислялась по формуле

$$\varepsilon = \frac{4{,}575\,(\lg m_1 - \lg m_2)}{\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}}. \qquad (1)$$

Определение энергии активации дало среднюю величину 29 500 *кал/мол.* Точки удовлетворительно укладываются на прямые. Значение энергии активации в опытах 46—66 (фиг. 6) такое же, как и в опытах 11—45, хотя



Фиг. 3

Фиг. 4

Фиг. 5

Фиг. 6

в опытах 45—66 длина слоя катализатора была вдвое меньше. На фиг. 3, 4, 5 получаются прямые линии. На фиг. 6 заметно искривление линий при более высоких температурах. Это говорит о том, что реакция дегидрогенизации этилового спирта не идет по нулевому порядку. Для установления кинетического уравнения необходимо определить относительные адсорбционные коэффициенты продуктов реакции, истинные константы скорости, истинные энергии активации, что и было сделано для изопропилового спирта. Реакция дегидрогенизации протекает гладко, без образования побочных продуктов. Нами было замечено, что полностью окисленный катализатор также обладает каталитической активностью по отношению к этиловому спирту. Данные двух опытов с окисленным катализатором приведены в табл. 2.

Таблица 2

Катализатор	№ опыта	Температура опыта в °C	Газовый анализ в %				
			H_2	Непред. углевод.	Пред. углевод.	CO_2	CO
Восстановленный	77	343	94	1	0,5	4,5	0
Окисленный . . .	78	343	70	1,5	3,5	2,5	0

В литературе имеется указание на дегидрогенизацию этилового спирта над окисью марганца [8].

Дегидрогенизация изопропилового спирта

а) **Определение скорости дегидрогенизации.** Опыты проводились в интервале температур 300—400°. Длина слоя катализатора 7,5 *см*. Скорость пуска спирта 0,15 *мл/мин*. Полученные результаты помещены в табл. 5 (столбцы 1—3). Определение из этих данных истинных констант скорости реакции и истинной энергии активации реакции дегидрогенизации изопропилового спирта требует дополнительного определения относительных адсорбционных коэффициентов продуктов реакции водорода и ацетона.

б) **Метод определения констант.** Баландиным был предложен [9] кинетический метод экспериментального определения относительных адсорбционных коэффициентов. В дальнейшем в работе Борка и Баландина [10] по кинетике дегидрогенизации этилового и н.пропилового спиртов на Cu было выведено уравнение

$$k = \frac{N \cdot m}{N - \frac{m}{2}} \tag{2}$$

для случая, когда относительный адсорбционный коэффициент одного из продуктов реакции α_2/α_1 равен единице, а другого α_3/α_1 равен нулю (сравн. [11]). Это первоначальное уравнение было распространено [12] на случай, когда сумма коэффициентов равна единице: $\alpha_2\alpha_1 + \alpha_3\alpha_1 = 1$, и было выведено уравнение

$$\alpha_2 / \alpha_1 = \frac{kM - m\,(k/2 + M)}{m\,(N - M)}, \tag{3}$$

где M — число молей исходного вещества, впускаемых в каталитическую трубку (M может быть выражено также в миллилитрах газа, которое образовалось бы при полном превращении исходного реагирующего вещества); N — общее число молей, впущенных в единицу времени в каталитическую трубку независимо от химической природы молекул (N может быть выражено в миллилитрах образующегося газа); (m — тоже можно выразить в миллилитрах газа); m — число прореагировавших молей; α — адсорбционные коэффициенты; k — константа скорости реакции: $k = k_1 \cdot sl$ — произведение константы скорости реакции на величину активной поверхности и длину слоя катализатора. Применимость уравнений (2) и (3) была доказана на примере дегидрогенизации спиртов на меди [13] и дегидрогенизации и дегидратации спиртов гомологического ряда C H на окиси алюминия [14].

В данной работе для вычисления константы скорости реакции из экспериментально определенных m мы пользовались общим кинетическим уравнением Баландина [15], в котором нет ограничений для величин α_1, α_2 и α_3. Это уравнение в применении к данной реакции имеет вид:

$$\frac{dm}{dt} = k\,\frac{A_1 - m}{A_1 + (z_2 + z_3 - 1)\,m} \tag{4}$$

или после интегрирования

$$k = (z_2 + z_3)\,A_1 \cdot \ln \frac{A_1}{A_1 - m} - (z_2 + z_3 - 1)\,m, \tag{5}$$

где k — константа скорости реакции [k в уравнениях (4) и (5) выражены в различных единицах]; m — количество молей прореагировавшего вещества в единицу времени (миллилитров водорода, выделившегося в 3 *мин*); A_1 — количество молей исходного вещества, поступающее в трубку в единицу времени (миллилитров газа, которые образовались бы при полном превращении исходного вещества за 3 *мин*); z — относительные адсорбционные коэффициенты.

Вычисление относительных адсорбционных коэффициентов производилось по формуле [16]

$$z_2 = \frac{2B_1 H - B_1 Y - HY}{(1 - B_1) Y}, \tag{6}$$

где

$$Y = \frac{m}{\Sigma A_r}; \quad B_1 = \frac{A_1}{\Sigma A_r}; \quad H = \frac{ksl}{2\Sigma A_r}; \quad H = \frac{Y_0}{2 - Y_0}.$$

Таблица 3

Изопропиловый спирт — водород

№ опыта	Температура в °С	Количество спирта в смеси в мол. %	m найденное	m, вычислен. по z средн.	z, вычисл. по формуле (6) из m найд.	z, вычисленное по формуле (8)
94	317	100	10,6			
96	317	72,5	10,4	10,5	0,07	0,08
98	317	100	10,2			
99	317	46,6	9,9	9,2	0,09	0,02
100	317	46,6	9,7	9,2	0,13	0,04
				Среднее	0,10	0,05
83	331	100	15,1			
84	331	72,5	14,7	14,1	0,10	0,12
85	331	100	15,1			
86	331	46,6	12,9	12,9	0,15	0,15
87	331	100	15,1			
88	331	72,5	14,0	14,3	0,19	0,33
89	331	100	15,4			
90	331	46,6	12,8	12,8	0,15	0,17
				Среднее	0,15	0,19
119	344,5	100	18,4			
120	344,5	466	14,1	14,1	0,26	0,26
127	359,5	100	28,8			
128	359,5	72,5	26,0	25,8	0,25	0,45
130	359,5	100	29,1			
132	359,5	46,6	20,1	13,3	0,38	0,39
				Среднее	0,31	0,42
136	366	100	32,3			
138	366	72,5	30,0	29,9	0,23	0,30
140	366	100	32,7			
141	366	46,6	20,1	26,0	0,50	0,54
				Среднее	0,36	0,42

Для опытов с чистым реагирующим веществом уравнение (6) тождественно уравнению (3), так как $Y = \frac{m}{N}$; $B_1 = \frac{M}{N}$; $H = \frac{k}{2N}$; $z_2 = \frac{\alpha_2}{\alpha_1}$ $\Sigma\nu_r$ — сумма стехиометрических коэффициентов).

Уравнение (6) применимо для случая, когда

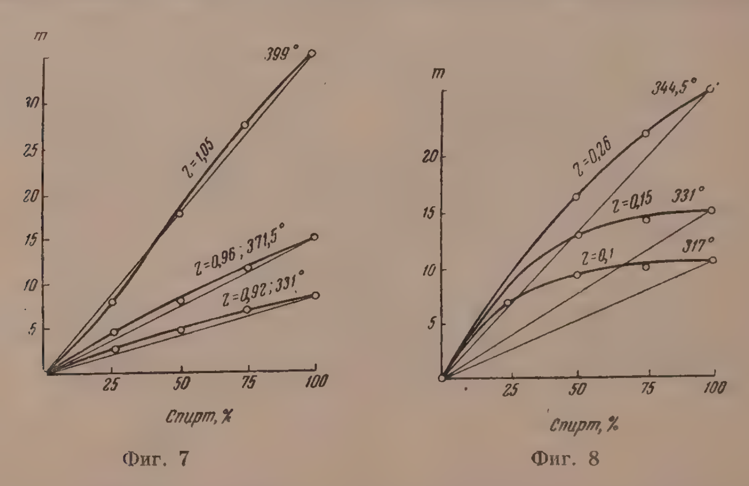
$$Y_2 \ll \frac{B_1 H}{2\Sigma\nu_r z_r}. \tag{7}$$

Применимость уравнения (5) была доказана в ряде работ [17—21]. При этом z, которые необходимо подставить в уравнение (5), вычислялись, как и здесь, по уравнению (6) Агрономовым [17] для дегидрогенизации изопропилового спирта на ZnO и Баландиным и Клабуновским [18] для дегидрогенизации бутанола-2 на Ni. Относительные адсорбционные коэффициенты, необходимые для подстановки в уравнение (5), можно вычислить также по приближенной формуле

$$z_r = \frac{m_0 / m - 1}{100 / p - 1}, \tag{8}$$

где m_0 — количество миллилитров H_2, образующееся при пропускании чистого вещества; m — количество миллилитров H_2 при пропускании смеси с молярным процентным содержанием p. По уравнению (8) определялись z в работе Баландина, Богдановой и Щегловой по дегидрогенизации бутилена [19, 20] и Баландиным и Исатулянцем [21] — для дегидрогенизации циклогексана, метилциклогексана, диметилциклогексана, тетралина и метилтетралина на Cr_2O_3.

в) **Определение относительных адсорбционных коэффициентов.** Опыты со смесями, необходимые для определения относительных адсорбционных коэффициентов, чередовались с опытами с чистым спиртом для доказательства отсутствия необратимого отравления. При работе со смесями изопропиловый спирт — водород катализатор сохранял постоянную активность на протяжении всех опытов, и поэтому опыты проводились один за другим без регенерации катализатора. Результаты этих опытов сведены в табл. 3. При работе со смесями изопропилового спирта с ацетоном катализатор сильно отравлялся, и поэтому производилась двухчасовая регенерация воздухом с последующим восстановлением водородом перед каждым опытом для восстановления активности катализатора. Активность каждый раз проверялась в опытах с чистым изопропиловым спиртом, и полученное значение активности принималось за m_0 для последующего опыта со смесью. Результаты опытов со смесями спирт — ацетон сведены в табл. 4. На фиг. 7 и 8 представлена графически найденная за-



Фиг. 7 Фиг. 8

висимость количества выделившегося водорода (m) от процентного состава смеси при различных температурах. Точки, расположенные ниже аддитивной прямой, отвечают $z > 1$. Точки, расположенные выше прямой, отвечают значениям $z < 1$. Как видно из фиг. 7 и 8, адсорбционные коэффициенты ацетона для всех трех температур очень близки к единице, а адсорбционные коэффициенты водорода значительно меньше единицы и растут с температурой. Относительные адсорбционные коэффициенты.

Таблица 4

Изопропиловый спирт — ацетон

№ опыта	Температура опыта в °С	Колич. спирта в смеси в мол. %	m найденное	m, вычисл. по z, средн.	z, вычисл. по формуле (6) из m найден.	z, вычисл. по формуле (8)
145	331	100	7,9			
146	331	73,75	6,2	6,0	0,80	0,77
148	331	100	8,0			
149	331	49,32	4,1	4,1	0,96	0,93
151	331	100	7,1			
152	331	24,98	1,9	1,9	0,89	0,91
156	331	100	7,8			
157	331	73,75	5,4	5,2	1,23	1,25
161	331	100	7,7			
162	331	49,32	3,9	4,0	0,92	0,97
			Среднее		0,92	0,96
170	371,5	100	14,5			
171	371,5	73,75	11,0	11,2	0,99	0,94
172	371,5	100	14,1			
173	371,5	49,32	7,2	7,2	0,96	0,93
175	371,5	100	14,2			
176	371,5	73,75	10,8	10,9	0,93	1,06
			Среднее		0,96	0,97
163	399	100	39,3			
164	399	73,75	29,4	29,8	1,02	0,94
165	399	100	39,3			
166	399	49,32	19,7	19,3	0,99	0,96
167	399	100	38,0			
168	399	24,88	8,9	9,1	1,09	1,09
			Среднее		1,05	1,00

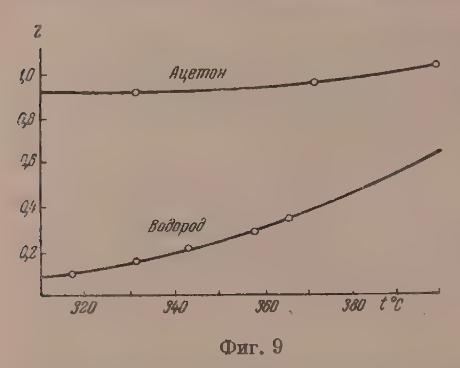
Таблица 5

№ опыта	Температура опыта в °С	m	k	k, вычисл. при $\varepsilon = 23\,650$	$\lg k_0$	Степень превращения спирта в %
105	317	9,7	11,3	11,0	9,80	7,3
110	331	13,3	17,3	17,0	9,80	10,1
116	344,5	17,9	24,3	25,7	9,76	13,6
115	352	23,9	33,4	33,4	9,80	18,1
126	359,5	27,9	40,6	40,7	9,79	21,2
177	359,5	28,0	40,7	40,7	9,79	21,2
139	366	31,4	47,4	48,2	9,74	23,8
180	388,5	51,5	94,1	93,3	9,8	39,0
178	399	58,0	117,0	123,0	9,76	44,0

Среднее $\lg k_0 = 9,79$; $k_0 = 6,12 \cdot 10^9$; $\dfrac{\varepsilon}{\lg k_0} = 2,42 \cdot 10^3$

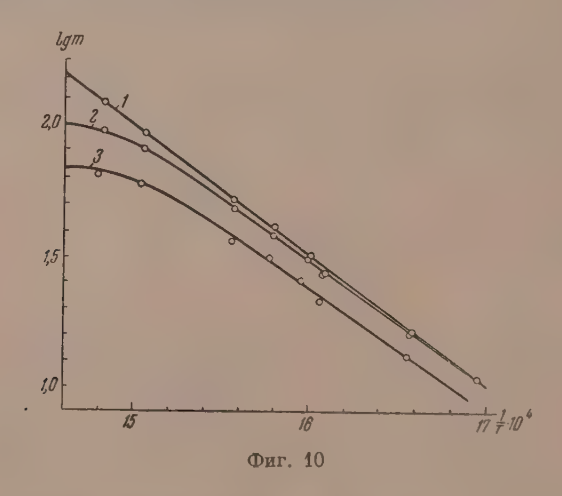
приведенные в табл. 4 и 5, вычислены по формуле (6). Вычисление z по приближенной формуле (8), а при низких температурах и по формуле (3), дает близкие к ним значения z. Так, z для опыта 149 (табл. 4) было рассчитано по всем трем формулам и получены следующие значения z: по формуле (3) $z = 0{,}92$; по формуле (6) $z = 0{,}96$; по формуле (8) $z = 0{,}97$.

г) **Вычисление константы скорости реакции и истинных энергий активаций.** Константа скорости реакции k вычислялась по формуле (5). Входящие в формулу (5) значения z_2 и z_3 находились по графику фиг. 9, выражающему зависимость относительных адсорбционных коэффициентов от температуры. Для вычисления истинных энергий активации был построен график фиг. 10, где по оси ординат отложены $\lg k$, вычисленные по формуле (5), а по оси абсцисс отложены $1/T$ (кривая 1). Истинная энергия активации вычислялась по формуле (1), где вместо $\lg m$ взяты $\lg k$, и получалась равной 23 650 *кал/мол.*



Фиг. 9

Для сравнения на фиг. 10 дана кривая 2, полученная по $\lg m$. В табл. 5 приведены экспериментальные значения m, константы скорости k и превращение спирта в процентах в реакции дегидрогенизации изопропилового спирта.



Фиг. 10

д) **Определение термодинамических величин** ΔF, ΔH и ΔS. Из z (табл. 3 и 4) можно рассчитать по способу, данному ранее [22], изменения свободной энергии ΔF, теплосодержания ΔH и энтропии ΔS, происходящие при вытеснении изопропилового спирта ацетоном и водородом с активных центров закиси марганца:

$$\Delta F = -RT \cdot \ln z; \quad \Delta H = \frac{4{,}57\,(\lg z_1 - \lg z_2)}{\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}}; \quad \Delta S = \frac{\Delta H - \Delta F}{T}.$$

Получающиеся при этом результаты даны для случаев изопропиловый спирт — водород в табл. 6, а изопропиловый спирт — ацетон в табл. 7.

Таблица 6

Изопропиловый спирт — водород
$\Delta H = 19\,400$ *кал/мол*

Температура в °К	Z водор.	ΔF *кал/моль*	ΔS $\frac{кал}{град\cdot моль}$
590	0,10	2698	28,3
604	0,15	2275	28,4
617	0,26	1648	28,8
632	0,31	1469	28,4
639	0,36	1297	28,3

Таблица 7

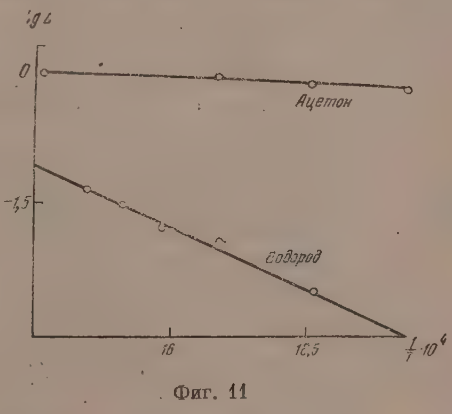
Изопропиловый спирт — ацетон
$\Delta H = 1690$ *кал/моль*

Температура в °К	$Z_{\text{ацет.}}$	ΔF *кал/моль*	ΔS $\frac{кал}{град.моль}$
604	0,92	99,8	2,6
644	0,96	52,1	2,5
672	1,05	—65,1	2,6

е) **Обсуждение результатов опытов с изопропиловым спиртом.** В табл. 5 приведены значения констант скорости реакции дегидрогенизации изопропилового спирта k, найденные и вычисленные по уравнению Аррениуса при $\varepsilon = 23\,650$ *кал/моль*. Эти значения мало отличаются друг от друга, что свидетельствует о правильности вычисленной энергии активации. Приведенные в табл. 5 значения логарифма предэкспоненциального члена вычислены по формуле:

$$\lg k_0 = \frac{\varepsilon}{4{,}57\,T} + \lg k. \qquad (9)$$

При этом разброс полученных значений невелик, следовательно применимо уравнение (5). Из среднего значения $\lg k_0$ определена величина предэкспоненциального члена $k_0 = 6{,}12 \cdot 10^9$ и обратная величина параметра рассеяния $\frac{\varepsilon}{\lg k_0} = 2{,}42 \cdot 10^3$. Истинная энергия активации, вычисленная по $\lg k$ ($\varepsilon = 23\,650$ *кал/моль*), отличается от энергии активации, вычисленной по $\lg m$ ($\varepsilon = 20\,500$ *кал/моль*), см. фиг 10, кривые *1* и *3*. Это говорит о том, что реакция дегидрогенизации изопропилового спирта не нулевого порядка, а протекает по уравнению (4). Относительный адсорбционный коэффициент, как оказалось, зависит от температуры, а именно возрастает с повышением температуры (фиг. 9). При этом можно видеть, что относительный адсорбционный коэффициент ацетона близок к единице и мало изменяется с температурой, а относительный адсорбционный коэффициент водорода довольно близок к нулю и увеличивается с увеличением температуры. Если по оси ординат отложить значения $\lg z$, а по оси абсцисс $\frac{1}{T}$, то получаются прямые линии (фиг. 11).



Фиг. 11

При низких температурах оказывается применимым также кинетическое уравнение (2), не содержащее адсорбционных коэффициентов. Это видно из того, что если рассчитать k по уравнению (2) и отложить $\lg k$ против $\frac{1}{T}$, то точки ложатся на прямую до тех пор, пока температура

остается низкой. При высоких температурах точки отклоняются книзу. Уравнение (2) применимо потому, что в данной реакции при низких температурах $z_2 \approx 1$ и $z_3 \approx 0$, т. е. как раз соблюдаются те условия, для которых выведено уравнение (2). При более высоких температурах z_3 увеличивается, z_2 хотя и мало, но тоже увеличивается, и естественно, что уравнение (2) уже не будет применимым.

ВЫВОДЫ

1. Изучена кинетика дегидрогенизации изопропилового спирта над закисью марганца. Показано, что эта реакция подчиняется кинетическому уравнению (4).

2. Определены относительные адсорбционные коэффициенты z ацетона и водорода. Значения относительного адсорбционного коэффициента для ацетона близки к единице в пределах от 330 до 400°, а для водорода изменяются от 0,10 до 0,36, возрастая с повышением температуры от 317 до 345°.

3. Из найденных значений относительных адсорбционных коэффициентов определены термодинамические величины ΔF, ΔH и ΔS для адсорбционного вытеснения изопропилового спирта ацетоном и водородом.

4. Определены константы скорости дегидрогенизации и истинная энергия активации изопропилового спирта (23,650 *кал/мол*).

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
6. X. 1955

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Sabatier, A. Maihle, **159**, 217 (1914).
2. Н. Д. Зелинский, Избранные труды, т. 2, Изд. АН СССР, М., 1941, стр. 332.
3. П. Сабатье, Катализ в органической химии, т. 1, 1932.
4. А. А. Баландин, Труды III физ.-хим. конф., т. 1, М., 1930, стр. 193.
5. E. Berner, Z. phys. Chem. (A) **141**, 109 (1929).
6. H. Walden, H. Ulich, G. Busch, Z. phys. Chem. **123**, 437 (1926).
7. P. Grunert, Z. anorg. Chem. **164**, 257 (1927).
8. P. Sabatier, B. Kubota, C. r. **150**, 173 (1921).
9. А. А. Баландин, ЖХО **61**, 909 (1929).
10. А. Х. Борк, и А. А. Баландин, Z. phys. Chem (B) **33**, 54 (1936).
11. А. А. Баландин, и Н. И. Шуйкин, Уч. зап. МГУ 6, 281 (1936).
12. А. Х. Борк, ЖОХ **8**, 722 (936).
13. А. Х. Борк и М. И. Дарыкина, ЖФХ **9**, 329 (1937).
14. А. Х. Борк и А. А. Толстопятова, ЖФХ **12**, 228 (1938).
15. А. А. Баландин, ЖОХ **12**, 153 (1942).
16. А. А. Баландин, ЖОХ **12**, 163 (1942).
17. А. Е. Агрономов, Вестн. Моск. ун-та № 2, 109 (1951).
18. А. А. Баландин и Е. И. Клабуновский, ДАН 98, 783 (1954).
19. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР, ОХН 1946, 464.
20. А. А. Баландин, О. К. Богданова и А. П. Щеглова, Изв. АН СССР ОХН **1955**, 723.
21. А. А. Баландин и Г. В. Исагулянц, ДАН 63, 139, 261 (1948); **64**, 207 (1949).
22. А. А. Баландин, ДАН **63**, 33 (1948).

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

О. Я. САМОЙЛОВ

КООРДИНАЦИОННЫЕ ЧИСЛА ИОНОВ Rb^+ И Cs^+ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

При помощи специально разработанного термохимического метода ранее были определены координационные числа ряда ионов в разбавленных водных растворах, в том числе ионов Li^+, Na^+ и K^+ [1]. В настоящем сообщении приводятся результаты определения координационных чисел ионов Rb^+ и Cs^+. Измерялись интегральные теплоты растворения хлоридов рубидия и цезия в воде и водных растворах HCl при 25°. Был применен усовершенствованный калориметр с изотермической оболочкой [2]. Температура отсчитывалась при помощи оптической трубы по термометру Бекмана с точностью до 0,001°. Измерение мощности тока и внесение навески вещества производилось так же, как описано ранее [2]. Конечные концентрации RbCl и CsCl в растворе составляли соответственно 0,050 и 0,047 *мол* соли на 50 *мол* воды. Результаты измерений приведены в таблице. Теплоты растворения (L) приведены в *ккал/мол*, концентрация HCl (m) — в *мол* HCl на 50 *мол* воды. Точность отдельных измерений $L \sim 1\%$.

Таблица

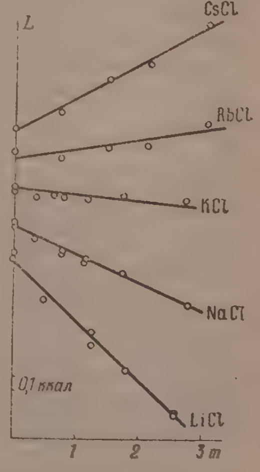
Интегральные теплоты растворения RbCl и CsCl в водных растворах HCl при 25°

Растворяемая соль	m	L	Растворяемая соль	m	L
RbCl	0,00	—4,18	CsCl	0,00	—4,31
	0,72	—4,22		0,72	—4,17
	1,47	—4,14		1,47	—3,92
	2,08	—4,12		2,09	—3,80
	3,02	—3,95		3,03	—3,49

Зависимости $L(m)$ для RbCl и CsCl сопоставлены на фигуре с соответствующими зависимостями для хлоридов лития, натрия и калия. Для возможности представления на одном графике кривые (прямые) смещены по оси ординат с сохранением одинакового масштаба.

Найденные по способу наименьших квадратов значения $\beta \doteq -\frac{\Delta L}{\Delta m}$ составляют для RbCl и CsCl, соответственно, —85 и —274 *кал/мол* · 1 m. Значения координационных чисел ионов Rb^+ и Cs^+ могут быть найдены из соотношения [1]

$$1{,}17 \cdot 10^3 \left(\frac{n}{r + 1{,}38} - \frac{4{,}4}{3{,}19}\right) = \beta,$$



Зависимость интегральных теплот растворения хлоридов щелочных металлов (L) от концентрации HCl в растворителе (m)

где n — координационное число катиона; r — его кристаллохимический радиус; координационное число и радиус иона Cl^- приняты равными 4,4 и 1,81 Å [1]. При использовании гольдшмидтовских радиусов ионов Rb^+ и Cs^+ (1,49 и 1,65 Å) найдем, что

n_{Rb^+}=3,8 и n_{Cs^+}3,5. Значения ρ' [1] для Rb^+ и Cs^+ равны, соответственно, 0,037 и 0,030 Å $^{-2}$. Эти катионы относятся к ионам, которым свойственна отрицательная гидратация (для Cs^+ величина ΔE = —0,33 *ккал/мол* [3]). Указанное обстоятельство, вероятно, весьма существенно для поведения ионов Rb^+ и Cs^+ в природных водных растворах земной коры. Существенно, в частности, что температурный коэффициент подвижности ионов с отрицательной гидратацией меньше температурного коэффициента подвижности молекул воды [4].

ВЫВОДЫ

1. Термохимическим методом найдены координационные числа катионов Rb^+ и Cs^+ в разбавленных водных растворах, равные соответственно, 3.8 и 3,5.
2. Катионам Rb^+ и Cs^+ свойственна отрицательная гидратация.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
3.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Я. Самойлов, Изв. АН СССР, ОХН 1952, 398.
2. А. Ф. Капустинский, И. И. Липилина и О. Я. Самойлов, ЖФХ 30, 896 (1956).
3. О. Я. Самойлов, ЖФХ 29, 1582 (1955).
4. О. Я. Самойлов, ДАН 77, 633 (1951).

Г. В. БЫКОВ

О ТЕПЛОТЕ АТОМИЗАЦИИ УГЛЕРОДА

При установлении зависимости между электронными зарядами связей и теплотами образования предельных углеводородов автор [1] нашел, что энергия связей С — С и С — Н, образованных двумя σ-электронами, соответственно равна 16,108 и 64.616 *ккал/моль*, а теплота атомизации углерода — 32,216 *ккал/г · атом*. Так как значение теплоты сублимации алмаза, повидимому, находится между 124 *ккал* (нижний предел) и 170 *ккал* (верхний предел), а вычисленная на основании этих данных энергия связи С—Н в метане равна соответственно 87,6 и 91,1 *ккал*, то цифры, полученные автором, требуют некоторого дополнительного обоснования.

По данным Коттрелла [2, стр. 226—227], в HF, H_2O, NH_3 энергии связей $D_{HF} = 135$, $D_{OH} = 110{,}6$ $D_{NH} = 84{,}3$ *ккал*. В соответствии с положением углерода в периодической системе элементов энергия связи С — Н в CH_4 должна быть еще меньше. Мы можем попытаться оценить величину энергии этой связи, предположив, что разница $D_{NH} - D_{CH}$ такая же, как $D_{HF} - D_{OH} = 24{,}4$ или $D_{OH} - D_{NH} = 26{,}3$ *ккал*. Тогда $D_{CH} \approx 59$ *ккал*, что ближе всего именно к нашей цифре.

Некоторые химики-теоретики и особенно Лонг [3, 4] развивают ту мысль, что энергии связей, вычисляемые обычным путем, нельзя сопоставлять с межатомными расстояниями, силовыми постоянными и другими характеристиками связей и что такое сопоставление допустимо лишь в отношении «истинных» («естественных», «абсолютных» или «внутренних») энергий связей. Последние мы получим, если в наши расчеты вместо теплоты атомизации углерода, относящейся к получению атомов этого элемента в «основном» состоянии, введем теплоту атомизации углерода, происходящей с сохранением его атомами валентного состояния, которое они имели в молекулах. Так как ни энергия валентного состояния, ни истинные энергии связей прямо не наблюдаемы, то были сделаны попытки оценить их при помощи косвенных методов, но достаточно определенных и надежных результатов не было получено. Автор полагает, что найденное им значение ~30 *ккал/г · атом*, есть искомая теплота атомизации углерода до атомов в валентном состоянии, которую мы далее будем сокращенно называть **валентною теплотою атомизации углерода** и обозначать L_{Cv}.

Рассмотрим обычную термохимическую схему, применяемую для расчета теплоты образования (атомизации) газообразного углеводорода C_nH_m.

$$C_nH_m\,(г) + \left(n + \frac{m}{4}\right) O_2\,(г) = nCO_2\,(г) + \frac{m}{2} H_2O\,(ж) + \Delta H^0_{C_nH_m}\,(сгор) \quad (1)$$

$$nC\,(тв) + nO_2\,(г) = nCO_2\,(г) + n\Delta H^0_{CO_2} \quad (2)$$

$$\frac{m}{2} H_2(г) + \frac{m}{4} O_2(г) = \frac{m}{2} H_2O(ж) + \frac{m}{2} \Delta H^0_{H_2O}. \qquad (3)$$

Вычитая (1) из суммы (2) и (3), получим

$$nC(тв) + \frac{m}{2} H_2(г) = C_nH_m(г) + \Delta H^0_{C_nH_m} (эл), \qquad (4)$$

где теплота образования углеводорода C_nH_m из элементов

$$\Delta H^0_{C_nH_m} (эл) = n\Delta H^0_{CO_2} + \frac{m}{2} \Delta H^0_{H_2O} - \Delta H^0_{C_nH_m} (сгор). \qquad (5)$$

Для вычисления теплоты образования углеводорода C_nH_m из атомов необходимы еще два уравнения:

$$nC(тв) = nC(г) + n\Delta H^0_C; \qquad (6)$$

$$\frac{m}{2} H_2(г) = mH(г) + \frac{m}{2} \Delta H^0_{H_2}. \qquad (7)$$

Вычитая (6) и (7) из (4), получим

$$nC(г) + mH(г) = C_nH_m(г) + \Delta H^0_{C_nH_m} (ат), \qquad (8)$$

где

$$\Delta H^0_{C_nH_m} (ат) = \Delta H^0_{C_nH_m} (эл) - \frac{m}{2} \Delta H^0_{H_2} - n\Delta H^0_C \qquad (9)$$

или в соответствии с (5)

$$\Delta H^0_{C_nH_m} (ат) = n\Delta H^0_{CO_2} + \frac{m}{2} \Delta H^0_{H_2O} - \Delta H^0_{C_nH_m} (сгор) - \frac{m}{2} \Delta H^0_{H_2} - n\Delta H^0_C \qquad (10)$$

В правой части этого уравнения первые четыре члена — экспериментально определяемые величины и не могут вызвать сомнения. Между тем истинное значение так называемой теплоты сублимации алмаза ΔH^0_C неизвестно, а самое главное — подстановка этого значения в уравнение (6) при расчете теплот образования (атомизации) углеводородов недопустима, если мы имеем в виду дальнейшее вычисление истинных энергий связей.

В самом деле, процессы, изображаемые уравнениями (1), (2) и (4), представляют собой переход углерода из одного соединения в другое с сохранением валентного состояния *. Согласно сказанному, так же в уравнение (8) входит углерод С (г) в валентном состоянии. Следовательно, и в уравнение (6), в отличие от обычной практики, мы не должны «вводить» С(г) в основном состоянии и отождествлять в этом уравнении, а также в уравнениях (9) и (10) ΔH^0_C с теплотой сублимации алмаза. И если бы нам удалось каким-либо путем численно решить уравнения (9) или (10) относительно ΔH^0_C, мы получили бы не теплоту сублимации алмаза, а валентную теплоту атомизации углерода. Как показал автор [1], это можно сделать в случае предельных углеводородов, воспользовавшись соотношением

$$-\Delta H^0_{C_nH_{2n+2}} (ат) = a \sum A^\sigma_{CC} + b \sum A^\sigma_{CH}, \qquad (11)$$

где $\sum A^\sigma_{CC}$ и $\sum A^\sigma_{CH}$ — суммарные σ-электронные заряды связей С—С и С—Н соответственно, вычисляемые по предложенной автором формуле, $a = \frac{1}{4} L_{C^v}$, а b может быть легко выражено в явной форме через a.

По мнению Лонга, энергия валентного состояния атома углерода выше (приблизительно на 60—70 *ккал*) энергии основного состояния, а истинные энергии связей выше рассчитанных по обычной схеме. Однако, поскольку мы о валентных состояниях углерода, по сути дела, не знаем ничего определенного [см. 2, стр. 104 и сл.], то здесь всякое утверждение будет иметь гипотетический характер. Против предположения Лонга говорит то, что в соответствии с большой энергией валентного состояния атомарный углеродный газ, находящийся, как думают, в основном состоянии, должен быть довольно стабильным, что противоречит опыту. Фактам можно дать другое объяснение: четырехвалентное состояние углерода является энергетически

* Различием в валентном состоянии углерода в CO_2, алмазе, графите и углеводородах в данном случае мы пренебрегаем, хотя в точных расчетах его также надо учитывать.

самым выгодным и всякий переход из этого состояния в любое иное сопровождается поглощением энергии. Например, на перевод *г-атома* углерода из четырехвалентного состояния (в метане) в трехвалентное (в радикале метиле) по оценке автора необходимо затратить 35 *ккал*. Этим объясняется тот факт, что энергия диссоциации связи С — Н в метане, а особенно связи С — С в этане значительно превышает истинные энергии этих же связей.

ВЫВОДЫ

1. Энергия связи С — Н в метане ~64 *ккал* соответствует положению углерода в периодической системе элементов.

2. Теплота атомизации углерода на атомы с сохранением их валентного состояния близка к 32 *ккал/г·атом*.

Институт истории естествознания и техники
Академии наук СССР

Поступило
13.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Быков, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 1342.
2. Т. Коттрелл, Прочность химических связей, перевод с англ., ИЛ, М., 1956.
3. L. H. Long, Quart. Rev. 7, 134 (1953).
4. L. H. Long, Experientia 7, 195 (1951).

И. Л. КНУНЯНЦ, О. В. КИЛЬДИШЕВА и Н. Е. ГОЛУБЕВА

СИНТЕЗ КАНЦЕРОЛИТИЧЕСКИХ ПЕПТИДОВ

Взаимодействием N-формильного производного *p*-ди-(2-хлорэтил) амино-*dl*-фенилаланина («сарколизина») с различными эфирами аминокислот был получен ряд до сих пор не известных пептидов, содержащих бис-(β-хлорэтил)аминную группировку (см. таблицу, стр. 1419). Для конденсации использовался 1,3-дициклогексилкарбодиимид, ранее предложенный Шиганом для получения простейших пептидов [1].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно очищенный *p*-ди-(2-хлорэтил)амино-*dl*-фенилаланин [2] с т. пл. 179—180° (с разложением) нагревали на водяной бане в смеси безводной муравьиной кислоты и уксусного ангидрида (3 : 1) при температуре 45—50° в течение 45 *мин*. Образовавшийся *p*-ди-(2-хлорэтил)амино-N-формил-*dl*-фенилаланин выделяли разбавлением охлажденного раствора водой. Полученное N-формильное производное — бесцветные иглы (из метанола) с т. пл. 148—150°; выход 65—70%.

Найдено %: С 50,24; Н 5,51; N 8,45
$C_{14}H_{18}N_2Cl_2O_3$. Вычислено %: С 50,46; Н 5,44; N 8,47

К суспензии 1 *мол* *p*-ди-(2-хлорэтил)амино-N-формил-*dl*-фенилаланина в хлороформе приливали последовательно эквимолекулярные количества 1,3-дициклогексилкарбодиимида и соответствующего эфира обычно рацемической аминокислоты в хлороформе. Смесь энергично встряхивали и оставляли при комнатной температуре на 5—6 *ч*. Выпавшую 1,3-дициклогексилкарбомочевину отфильтровывали, остаток после отгонки хлороформа смешивали с небольшим количеством спирта и оставляли кристаллизоваться в холодильнике. Выпавший дипептид отфильтровывали и перекристаллизовывали из спирта (см. таблицу). Этим общим способом были получены: этиловый эфир N-формилсарколизилфенилаланина, этиловый эфир N-формилсарколизил-β-аланина, этиловый эфир N-формилсарколизилвалина, этиловый эфир N-формилсарколизиллейцина, метиловый эфир N-формилсарколизилтриптофана. Свойства полученных пептидов приведены в таблице.

ВЫВОДЫ

Получены новые пептиды, содержащие бис-(β-хлорэтил)аминную группировку, конденсацией *p*-ди-(2-хлорэтил)амино-*dl*-фенилаланина с эфирами аминокислот.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
10.VIII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. I. C. Sheehan, G. P. Hess, J. Am. Chem. Soc., 77, 1067 (1955).
2. F. Bergel, I. A. Stock, J. Chem. Soc., 1954, 2409.

Таблица

$$(ClCH_2CH_2)_2N-C_6H_4-CH_2-\underset{\displaystyle NH-CHO}{CH}-CO-NH-\underset{\displaystyle R'}{CH}-\overbrace{COOH}^{R}$$

R	R′	Найдено в %				Вычислено в %				Т. пл. в °C	Перекристаллизовано из	Выход в %
		C	H	N	Cl	C	H	N	Cl			
$-COOC_2H_5$	$-CH_2-C_6H_5$	59,02	6,23	8,44	13,50	59,05	6,14	8,26	13,95	116—120	Этанола	73
$-COOC_2H_5$	$-CH_2-CH(CH_3)_2$	55,72	7,12	8,73	—	55,69	7,22	8,85	—	114—117	Этанола	40
$-CH_2COOC_2H_5$	H	—	—	9,57	16,61	—	—	9,72	16,43	138—140	Этанола	57
$-COOC_2H_5$	$-CH(CH_3)_2$	54,99	6,96	8,78	15,42	54,78	6,78	9,12	15,40	130—132	Этанола	69
$-COOCH_3$	$-CH_2-$(индол-3-ил, NH)	58,20	5,89	—	13,83	58,54	5,67	—	13,29	151—152	Метанола	47

М. И. БАТУЕВ, В. А. ПОНОМАРЕНКО, А. Д. МАТВЕЕВА и А. Д. СНЕГОВА

ЦИС-ТРАНС-ИЗОМЕРИЯ 1,2-ДИ-(ТРИХЛОРСИЛИЛ)ЭТИЛЕНА

1,2-Ди-(трихлорсилил) этилен получен дегидрохлорированием Cl_3Si — — $CH(Cl)CH_2$ — $SiCl_3$ при помощи хинолина. В этих условиях образования асимметрических замещенных этилена не наблюдается *. Температура кипения $Cl_3Si — CH = CH — SiCl_3$ равна 192—192,5° (744,5 *мм*), температура плавления ~36°. Был снят спектр комбинационного рассеяния этого вещества на трехпризменном отечественном спектрографе ИСП-51 со средней камерой от возбуждающей линии 4358 Å ртутной лампы:

$\Delta\nu$ *см*$^{-1}$: 97 (1), 115 (1), 129 (6), 153 (5*), 171 (4*), 194 (4), 301 (1*), 316 (9*), 351 (0), 464 (0), 483 (1*), 498 (9*), 581 (3*), —591 (3*) —607 (3*), (полоска), 620 (0), 743 (1), 757 (0), 774 (0), 1282 (6*), 1297 (6*), 1559 (5), 1602 (5), 2889 (1), 2957 (5дв)

Обозначения при интенсивностях: дв.— двойная линия; звездочками обозначены линии, расположенные на общем фоне.

Наличие в спектре четких и широко расставленных линий в области двойной связи одинаковой интенсивности — 1559 (5) и 1602 (5) — со всей определенностью свидетельствует о том, что исследованное вещество представляет собой смесь двух изомеров — цис- и транс-, содержащихся в ней примерно в равных количествах:

$$\begin{matrix} Cl_3Si & & SiCl_3 \\ & C=C & \\ H & & H \end{matrix}, \qquad \begin{matrix} H & & SiCl_3 \\ & C=C & \\ Cl_3Si & & H \end{matrix}.$$

Этим же объясняется сравнительно большое для такого рода симметричных соединений число линий в спектре, наличие близких или двойных (не резко расщепленных на две) линий [1282 и 1297, 2975 (дв.)] и др.; две линии в каждой из этих пар принадлежат разным изомерам. Влияние атомов хлора трихлорсилильных групп сказывается в некотором пониженном уровне частот двойной связи у обоих изомеров.

Как показывают довольно обширные экспериментальные данные, колебательная частота двойной связи у цис-изомеров обычно несколько ниже, чем у соответствующих транс-изомеров [2] (*см*$^{-1}$):

$H_3C — CH = CH — CH_3$	цис	1669
	транс	1681
$H_3C(CH_2)_n — CH = CH — CH_3$	цис	1658
	транс	1674
$H_3C(CH_2)_3 — CH = CH — (CH_2)_3CH_3$	цис	1653
	транс	1667
$H_3C — CH = CH — CO·OCH_3$	цис	1644
	транс	1655
$H_5C_6 — CH = CH — C_2H_5$	цис	1640
	транс	1652

Очевидно аналогичное соотношение частот имеет место и у рассматриваемых нами изомеров (*см*$^{-1}$):

$Cl_3Si — CH = CH — SiCl_3$	цис	1559
	транс	1602

только в этом случае разница в частотах двойной связи цис-транс-изомеров (43 *см*$^{-1}$) существенно больше, чем у цис-транс-изомеров, приведенных выше для сравнения различных соединений (11—16 *см*$^{-1}$).

Химически (разгонкой) рассматриваемые изомеры ввиду практически совпадающих их точек кипения разделить не удалось.

Отметим, что в [1] авторы обнаружили у $(CH_3)_3Si — CH = CH — Si(CH_3)_3$ весьма широкую линию (шириной ~20 *см*$^{-1}$) в области двойной связи. Они не связали ее

* Асимметрическое производное $(SiCl_3)_2C = CH_2$ было получено [1] наряду с симметрическими производными этилена $Cl_3Si — CH = CH — SiCl_3$ из $Cl_3Si — CH(Cl)CH_2$ — — $SiCl_3$ при дегидрохлорировании при помощи $AlCl_3$. Разделения продуктов метилирования $Cl_3Si — CH = CH — SiCl_3$ на цис- и транс-изомеры в [1] не было произведено ни химически, ни оптически.

с наличием у исследованного ими вещества цис-транс-изомеров. В свете полученных нами результатов несомненно, что авторы в [1] имели дело со смесью цис-транс-изомеров $(CH_3)_3Si-CH=CH-Si(CH_3)_3$, характеризующихся различными частотами в области двойной связи, но менее широко расставленными, чем у исследованных нами цис-транс-изомеров $Cl_3Si-CH=CH-SiCl_3$, и оказавшихся в эксперименте авторов [1] слитыми в одну широкую линию.

ВЫВОДЫ

Оптически обнаружены цис- и транс-изомеры 1,2-ди-(трихлорсилил)этилена. Отмечена необычная сравнительно с цис- и транс-изомерами других соединений ширина интервала между найденными частотами двойных связей C = C цис-, транс-изомеров 1,2-ди-(трихлорсилил)этилена.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
27.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Миронов, В. Г. Глуховцев и А. Д. Петров, ДАН 104, 865 (1955); А. Д. Петров, В. Ф. Миронов и Д. Машанцкер, Изв. АН СССР, ОХН 1956, 550.
2. К. Кольрауш, Спектры комбинационного рассеяния, ИЛ, 1952; Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, Bd I, Teil 2; M. Magat, Effet Raman, Paris, 1937.

Б. А. КАЗАНСКИЙ, М. Ю. ЛУКИНА, Л. А. НАХАПЕТЯН, В. Т. АЛЕКСАНЯН и Х. Е. СТЕРИН

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРОПЕНИЛЦИКЛОБУТАНА НА СИЛИКАГЕЛЕ В УСЛОВИЯХ АДСОРБЦИОННОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Ранее мы наблюдали, что алкилциклобутаны [1] в противоположность алкилпропанам [2] не претерпевают изомеризации при контактировании с силикагелем в условиях адсорбционного хроматографического анализа. В этой связи несколько неожиданным казалось описанное в литературе [3] поведение содержащего четырехчленное кольцо пинена, который изомеризовался в смесь камфена, дипентена и терпинолена при попытке очистить его при помощи хроматографической адсорбции на силикагеле.

Имея в своем распоряжении изопропенилциклобутан, мы решили исследовать его отношение к силикагелю, так как его структура напоминает ту часть молекулы пинена, за счет которой происходит изомеризация.

CH_3, C, CH_2, CH, CH_2, CH_2, CH_2

CH_3, C, CH, CH, CH_3, C, CH_3, CH, CH_2, CH_2, CH

Проведенные опыты показали, что после контакта с силикагелем при комнатной температуре нацело происходит изомеризация изопропенилциклобутана с расширением цикла до пятичленного. Исследование спектра комбинационного рассеяния света гидрированного продукта изомеризации показало, что он представляет собой смесь 1,2- и 1,1-диметилциклопентанов.

Реакцию можно представить идущей по схеме:

CH_2, CH_2, CH—C(CH_3)=CH_2, CH_2 → [CH_2—C—CH_3, CH_2, ‖, CH_2—C—CH_3] $\xrightarrow{+H_2}$ CH_2—CH—CH_3, CH_2, CH_2—CH—CH_3

→ [CH_2—C(CH_3)(CH_3), CH_2, CH=CH] $\xrightarrow{+H_2}$ CH_2—C(CH_3)(CH_3), CH_2, CH_2—CH_2

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

7,8 *г* изопропенилциклобутана с т. кип. 98,7°; n_D^{20} 1,4347; d_4^{20} 0,7743 профильтрованы через колонку, содержащую 128 *г* силикагеля марки КСМ (а) 12,0. Полученный продукт перегонялся при 100—105° (760 *мм*) и имел n_D^{20} 1,4426; d^{20} 0,7918. Продукт изомеризации гидрировался в утке в спиртовом растворе при комнатной температуре над платинированным углем. После гидрирования углеводород отгонялся с водяным паром, углеводородный слой отмывался водой от следов спирта, сушился над хлористым кальцием и перегонялся. Получено 5,8 *г* углеводорода с т. кип. 92—97°; n_D^{20} 1,4152; d_4^{20} 0,7578.

Исследование спектра комбинационного рассеяния этого углеводорода показало, что он представляет собой смесь 70% транс-1,2-диметилциклопентана (линии 262, 498, 529, 607, 766, 897, 955 и 1080 $см^{-1}$), 15% цис-1,2-диметилциклопентана (линии 498, 766 и 889 $см^{-1}$) и 15% 1,1-диметилциклопентана (линия 562 $см^{-1}$).

ВЫВОДЫ

Найдено, что в условиях хроматографического адсорбционного анализа на силикагеле изопропенилциклобутан претерпевает изомеризацию с расширением цикла.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР
и Комиссия по спектроскопии
при Отделении физико-математических наук
Академии наук СССР

Поступило
24.VII.1956

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Казанский, М. Ю. Лукина и Л. А. Нахапетян, ДАН 101, 683 (1955).
2. Б. А. Казанский, В. Т. Алексанян, М. Ю. Лукина, А. И. Малышев и Х. Е. Стерин, Изв. АН СССР, ОХН 1955, 1118; R. G. Kelso, K. W. Greenlee, J. M. Derfer, C. E. Boord, J. Am. Chem. Soc. 74, 287 (1952).
3. Б. А. Арбузов и З. Г. Исаева, Изв. АН СССР, ОХН 1953, 843.

ИЗВЕСТИЯ АКАДЕМИИ НАУК СССР
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ НАУК
1956, № 11

ХРОНИКА

ВТОРОЕ СОВЕЩАНИЕ ПО МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ И ПОРИСТЫХ ТЕЛ

13—18 июня с. г. в Ленинграде в Институте химии силикатов АН СССР состоялось второе совещание по методам исследования структуры высокодисперсных и пористых тел, организованное Институтом физической химии и Институтом химии силикатов АН СССР (первое совещание было проведено в 1951 г.). В работе совещания принимали участие представители ряда других академических и отраслевых институтов, заинтересованных в развитии этой тематики.

Целесообразность подобных совещаний обусловлена широким распространением в промышленности сорбентов и катализаторов и тем большим значением, которое имеет для практики характер их пористости. В результате первого совещания было намечено проведение комплексных исследований структуры пористых тел с привлечением различных методов для их взаимной проверки и уточнения границ применения каждого метода исследования. Как показало второе совещание, намеченная программа была в основном выполнена благодаря совместным исследованиям, проведенным в ряде институтов.

Второе совещание было задумано как узкое рабочее совещание и носило методический характер; оно было посвящено рассмотрению теории отдельных методов исследования структуры высокодисперсных тел и практических результатов, достигнутых в итоге развития этих методов за истекшие пять лет. Новые данные относительно пористой структуры ряда тел рассматривались как иллюстрация возможностей отдельных методов исследования. Всего было заслушано свыше 20 докладов, по которым развернулась оживленная дискуссия.

Вначале были рассмотрены метод рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и электрономикроскопический метод. Е. А. Порай-Кошиц (ИХС АН СССР) сообщил о новых возможностях расширения границ применения метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами: использование новой аппаратуры в принципе позволяет, например, подойти к определению областей неоднородности, которые по размерам отвечают образованиям из нескольких атомов. Применение метода реплик (отпечатков) в электронной микроскопии позволило наглядно показать, что пористые тела можно разделить на две группы: 1) глобулярного строения (силикагели, алюмосиликатные катализаторы, титаногели и т. д.) и 2) губчатого строения (активные угли и пористые стекла). Количественная проверка точности метода реплик для частиц размером порядка 100 Å показала, что в этом случае ошибка в определении размеров составляет $\sim$10% (Е. А. Леонтьев и В. М. Лукьянович, ИФХ АН СССР).

Значительное внимание было уделено капиллярно-конденсационному методу как основному в области исследования структуры пористых тел, позволяющему систематизировать имеющийся огромный экспериментальный материал. Рассматривая сорбционный процесс как сочетание адсорбции и капиллярной конденсации, М. М. Дубинин (ИФХ АН СССР) дал анализ допущений и оценку нижней границы размеров пор, для которых применение методов является физически оправданным; далее им были рассмотрены методы вычисления распределения объема и поверхности пор сорбентов по их размерам, способы введения поправок на толщины и объемы адсорбционных слоев и оценены упрощенные методы вычислений.

Детальному анализу был подвергнут процесс капиллярной конденсации паров в телах глобулярного строения. В докладе А. В. Киселева (ИХФ АН СССР, МГУ) были подняты общие вопросы строения адсорбентов в связи с их генезисом и указан ряд фактов, позволяющий приписать многим адсорбентам-гелям корпускулярную, в частности глобулярную, структуру скелета. В таких структурах первичные частицы, повидимому, сохраняют свою индивидуальность, их размеры определяют удельную поверхность сорбента, а порами являются зазоры между частицами. Другим крайним случаем являются губчатые структуры, возникающие при разъедании твердых тел агрессивными газами или растворами. Л. В. Радушкевич (ИФХ АН СССР) дал строгий расчет изотермы обратимой капиллярной конденсации для модельного адсорбента, образованного контактирующими сферическими частицами.

Хорошее согласие этих теоретических расчетов с опытом было отмечено для образца прессованной сажи с непористыми частицами диаметром более 1000 Å, измеренными в электронном микроскопе. В развитие этих представлений А. П. Карнаухов (МГУ) изложил теорию капиллярно-конденсационного гистерезиса в глобулярных правильно упакованных структурах в зависимости от координационного числа. Как отмечалось в дискуссии, указанные выше доклады позволяют понять особенности капиллярно-конденсационного процесса в модельных системах и в дальнейшем следует попытаться оценить, в какой степени к ним приближаются обычные сорбенты глобулярного строения.

С. П. Жданов (ИХС АН СССР) на примере пористых стекол отметил некоторые особенности сорбционных процессов в телах губчатого строения. Д. П. Добычин (ГОИ) показал возможности капиллярно-конденсационного метода при описании изменений структуры пористых стекол под действием термической обработки. В. С. Набоков, Е. Н. Палеолог и Н. Д. Томашов (ИФХ АН СССР) сообщили об успешном применении капиллярно-конденсационного метода для изучения пористости пленок на анодированном алюминии. Общие закономерности в отношении изменения сорбционных свойств и формы изотерм были выявлены для фторированных (И. Е. Неймарк, ИФХ АН УССР) и хлорированных (К. Д. Щербакова, МГУ) силикагелей. Эффекты, обусловленные модификацией химической природы поверхности сорбента, представляют существенный практический и теоретический интерес и требуют дальнейшего исследования, что было отмечено при обсуждении. Упрощенные методы расчета при анализе пористой структуры природных сорбентов были проанализированы Г. В. Цицишвили (Институт химии АН ГрузССР).

После рассмотрения возможностей указанных методов отдельное заседание было посвящено сопоставлению данных, полученных при помощи независимых методов исследования. Изучение структуры ряда силикагелей, алюмосиликатных катализаторов и саж сорбционным, электрономикроскопическим методами и методом рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами (А. В. Киселев, В. М. Лукьянович и Е. А. Порай-Кошиц) показало, что в основном наблюдается согласие между результатами различных методов в отношении размеров частиц, образующих эти тела. Помимо взаимного подтверждения, эти данные позволили получить более полное представление о структуре некоторых тел, в частности алюмосиликатных катализаторов. В то же время в отдельных случаях проявились расхождения, требующие дальнейшего уточнения. Взаимодействие метода рассеяния рентгеновских лучей под малыми углами и капиллярно-конденсационного метода в случае тел губчатого строения было продемонстрировано Е. А. Порай-Кошицем и С. П. Ждановым на примере исследования пористых стекол с изменяющейся структурой.

Отдельное заседание было посвящено также некоторым методам определения удельной поверхности высокодисперсных систем. Адсорбционный метод здесь не рассматривался, так как он был детально разобран на первом совещании в 1951 г. Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаваёва, М. В. Талаев и В. В. Филипповский (ИФХ АН СССР) рассмотрели фильтрационные методы определения удельной поверхности порошкообразных и пористых тел. Эти методы просты по выполнению и в ряде случаев достаточно точны. Сочетая измерения по методам стационарного и нестационарного потоков, можно получить указания на наличие и развитость пор внутри частиц. А. М. Смирнова, Н. Г. Зайцева и В. П. Сухова (ИФХ АН СССР) доложили о применении метода меченых атомов для измерения удельной поверхности вяжущих веществ в процессе гидратации. Метод позволяет следить за изменением удельной поверхности твердых тел в водной среде, хотя бывает трудно отграничить поверхностный обмен от обмена, идущего вглубь кристаллической решетки. О простом и перспективном динамическом методе определения структуры и удельной поверхности адсорбентов доложили В. Т. Быков и О. Е. Преснякова (Дальневосточный филиал АН СССР). Применяя вещества с различными размерами молекул и анализируя форму выходных кривых, авторы смогли вывести заключения о структуре ряда природных адсорбентов и о скорости процесса адсорбции. Адсорбционно-химический метод был представлен докладом С. Ю. Еловича и Л. Я. Марголис (ИФХ АН СССР); исследуя хемосорбцию окиси углерода на двуокиси марганца, авторы смогли оценить поверхность отдельных элементов решетки, в частности кислорода, и таким образом расчленить общую поверхность твердого тела на элементы.

В докладах Т. Г. Плаченова и Г. М. Белоцерковского (Ленинградский технологический институт) было рассмотрено применение метода вдавливания ртути для анализа пористой структуры ряда сорбентов. В дискуссии по этому вопросу отмечалось, что тот факт, что после снятия давления для различных образцов в них остается различное количество ртути, открывает новые возможности для понимания характера пористой структуры сорбентов — работы в этом направлении следует расширить. Путем введения методических усовершенствований С. А. Семеновой (ВАХЗ) удалось расширить область применения метода в сторону малых давлений и осуществить надежное измерение объема крупных макропор в активных углях. Методом ртутной порометрии были измерены крупные поры в природных

сорбентах и показано различие пористой структуры генетически отличающихся групп этих сорбентов — диатомитов, туфов и т. д. (Н. И. Залевский и В. Т. Быков. Дальневосточный политехнический институт).

В дискуссиях, которые происходили после заслушивания докладов по смежным вопросам, значительное внимание было уделено принципиальным основам методов и анализу допущений, которые здесь делаются. С этим тесно связана проблема интерпретации экспериментальных данных, решение которой бывает нелегким из за большого разнообразия и часто сложного характера пористых структур. Капиллярно-конденсационный метод, например, основан на том, что, исходя из десорбционной ветви изотермы, приходят к распределению объема пор по их размерам, т. е. сложную структуру реального пористого тела сводят к некоторому эквивалентному сорбенту, который в простейшем случае можно представить, как набор капилляров различных диаметров. Правомочность такой замены тем больше, чем больше форма пор реального сорбента приближается к цилиндрической или принятой для эквивалентного модельного сорбента. Однако, как указывал В. В. Серпинский (ИФХ АН СССР), характеристика пористой структуры при помощи распределения по линейному параметру является не единственным возможным и, может быть, не лучшим способом. Можно разработать характеристику пористости сорбента, удовлетворяющую практическим потребностям, на основании изотермы адсорбции и не вводя представлений о порах фиктивной цилиндрической формы с определенным радиусом. С другой стороны, как отмечалось в дискуссии, существующий метод имеет преимущество наглядности и позволяет систематизировать обширный опытный материал.

Актуальным и общим вопросом для всех методов является установление физически обоснованных границ их применения. Для капиллярно-конденсационного метода дело упирается в определение наименьшего диаметра пор, где еще имеет место образование мениска жидкости; в методе ртутной порометрии разумное повышение давления не может быть слишком большим из за деформаций сорбента и других причин; в электронной микроскопии не уточнены пределы разрешения при применении метода реплик и т. д. Этот вопрос для указанных и других методов был разобран в дискуссии. Одним из важнейших путей решения этого вопроса, а также вопроса об интерпретации экспериментальных данных, является проведение комплексных исследований модельных образцов пористых тел с применением различных методов.

Большое число различных методов исследования структуры пористых и высокодисперсных тел обусловлено разнообразными задачами, выдвинутыми практикой. Каждый метод имеет свои преимущества и ограничения и все методы необходимо развивать. В промышленности широко применяется ряд этих методов и в дальнейшем следует, с одной стороны, вести работы по стандартизации упрощенных методов для непосредственного применения их на практике, а с другой стороны — углубленно разрабатывать другие перспективные методы.

В решении, принятом на совещании, отмечается, что совещание провело плодотворную работу. Были критически проанализированы теоретические предпосылки, лежащие в основе различных методов, рассмотрены достигнутые за истекшие 5 лет практические результаты и намечены пути дальнейшего развития совместных работ по исследованию структуры высокодисперсных и пористых тел комплексными методами. Важнейшим условием успешного проведения совместных работ является получение рядов эталонных сорбентов с закономерно изменяющимися структурными характеристиками. Между тем промышленностью выпускается весьма ограниченное количество стандартизированных адсорбентов, которые не могут удовлетворить потребностей практики для целей рекуперации, хроматографического разделения смесей и т. д. Поэтому совещание постановило просить Отделение химических наук АН СССР возбудить ходатайство и добиться от министерства химической промышленности организации производства рядов стандартизированных адсорбентов с закономерно изменяющимися структурными характеристиками (прежде всего силикагелей и активных углей).

Совещание наметило распределение работ по ряду лабораторий в направлении изготовления эталонных адсорбентов, а также разработки отдельных методов исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. При этом необходимо стремиться к возможно более широкому развитию комплексных работ и основной задачей должны быть анализ и согласование структурных характеристик, получаемых при помощи различных методов.

Совещание отметило важность изучения генезиса пористой структуры тел. Исследование процессов ее развития и становления должно способствовать развитию более глубоких представлений о структуре пористых систем, в частности, в отношении их принадлежности к структурам глобулярного или губчатого типа. (Новые возможности в этом направлении дает сообщенный Н. М. Камакиным (ГрозНИИ) изящный метод «замораживания» гелей и возгонки дисперсионной среды, что позволяет проследить за изменениями структуры при переходе от гидрогелей к ксерогелям).

На совещании была избрана комиссия под председательством М. М. Дубинина для координирования совместных работ и для организации изготовления и обмена эталонными образцами. Совещание поручило комиссии обратиться к дирекции ряда

институтов с просьбой о содействии развитию отдельных методов исследования структуры пористых тел и о включении в планы институтов соответствующих работ.

Материалы совещания будут опубликованы в виде сборника трудов.

В заключение следует отметить четкую организацию совещания: заседания начинались без опоздания, докладчики строго выдерживали регламент и, так как продолжительность докладов составляла 20—30 мин., оставалось достаточно времени для дискуссии.

В. М. Лукьянович

СЪЕЗД АВСТРИЙСКИХ И НЕМЕЦКИХ ХИМИКОВ

В конце апреля 1956 г. в г. Зальцбурге (Австрия) состоялся съезд австрийских и немецких химиков, в котором приняли участие от СССР — доктор химических наук, профессор Московского химико-технологического института им. Д. И. Менделеева, Н. Н. Ворожцов и заведующий лабораторией Института общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии наук СССР доктор химических наук М. А. Клочко. Работы съезда продолжались три дня — с 26 по 28 апреля. Первые два дня были заняты научными докладами, а третий — экскурсиями на предприятия и по городу Зальцбургу.

Съезд открылся 26 утром. После приветствий представителей министерства просвещения Австрии, Городского управления и других организаций состоялось пленарное заседание, на котором были заслушаны два доклада. Затем работа проходила до конца дня с перерывом на обед в двух секциях — органической химии, и неорганической и физической химии. Большинство участников съезда было из Австрии, Германской Федеральной Республики и Германской Демократической Республики. Приехали также ученые из Англии, Бельгии, Швейцарии, США, Италии и других стран. Всего в работах съезда участвовало свыше 500 человек. Доклады были сделаны учеными Австрии, Германской Федеральной Республики и Германской Демократической республики. По одному докладу сделали представители США и Голландии, одно сообщение было сделано от имени австрийских и шведских химиков и одно — от имени австрийского и египетского исследователей.

Первым на утреннем заседании 26 апреля выступил профессор Иллинойсского университета (г. Урбана, США) Л. Одрит (L. Audrieth) с докладом: «Новое развитие химии гидразина». Проф. Одрит является плодотворным исследователем в области химии гидразина; он выполнил много экспериментальных исследований в этой области и привел химию гидразина и его производных в стройную систему. Сообщение об этих работах и служило предметом его доклада. Второй доклад «О промежуточных соединениях при химических реакциях с твердыми веществами» сделал профессор Г. Ф. Хютиг (G. F. Hüttig) из Высшей технической школы в Граце (Австрия). Являясь специалистом по химическим реакциям в твердом состоянии, проф. Хютиг опубликовал много экспериментальных и теоретических работ по взаимодействию между твердыми веществами и по их каталитическим свойствам (которые зависят не только от состава, но и от способа приготовления катализаторов). В последнее время он уделял внимание также процессам измельчения твердых веществ, рассматривая происходящие при этом явления с химической точки зрения. В своем докладе проф. Хютиг сообщил об исследованиях по фазовым переходам в твердом состоянии при различных температурах и о наблюдающихся при этом изменениях различных свойств в системах.

На пленарном заседании 27 апреля были заслушаны доклады профессора Р. Гуисгена (R. Huisgen) из Мюнхенского университета: «Новые данные в химии средних колец» и проф. К. Г. Петерса (K. G. Peters) из Венской технической высшей школы: «Новые методы разделения химически родственных элементов». Проф. Петерс доложил об интересных данных, полученных им при изучении соединений, образуемых различными металлами со щавелевой кислотой и ее солями. Так, например, применяя оксалат алюминия, Петерсу удалось разделить редкие земли.

На секции неорганической и физической химии 26 и 27 апреля заслушаны и обсуждены доклады, посвященные неорганической, аналитической и физической химии, а также геохимии. Рефераты докладов на секциях были заранее напечатаны в специальном выпуске Австрийского химического журнала (Osterreichische Chemiker Zeitung 57, 9/10, 1956), который был роздан участникам съезда. Из докладов по неорганической химии вызвало интерес сообщение П. Эрлиха (Химический институт Высшей школы им. Ю. Либиха, Гиссен, Германская Федеративная Республика) о гидридгалогенидах щелочно-земельных металлов. Эти соединения были получены при сплавлении гидрида и безводного галогенида или металла и галогенида в водородной атмосфере. Автор изучил физические и химические свойства этих соединений.

А. Меувзен совместно с Х. Тишлером (Институт неорганической химии Универ

ситета в Эрлангене, Германская Федеративная Республика) сообщили о методах получения гидразинсульфонатов.

М. Баудлер и Л. Шмидт (Химический институт университета в Кельне) доложили о новых методах приготовления очень чистого дифосфина (P_2H_4) — вещества, чрезвычайно светочувствительного и непрочного. Изучены раман-спектры этого вещества и характер его взаимодействия с различными соединениями. На секции неорганической и физической химии были также заслушаны доклад Г. Фритца и В. Раабе (Институт химии кремния Маргбургского университета): «Получение циклических кремнийуглеводородов термическим разложением $Si(CH_3)_4$». Среди образующихся при этом продуктов имеется соединение с шестичленным кольцом, в котором попеременно чередуются группы CH_2 и $Si(CH_3)_2$.

Другой доклад на тему: «Об ацетиленовых производных бора», который может быть отнесен в равной мере к неорганической и органической химии, был сделан У. Крюэрке из Института неорганической химии Мюнхенского университета. Эти вещества, имеющие формулу $-B-C{\equiv}C-R$ и получившие название этинилборных соединений, ближе по своим свойствам к эфиратам бора ($=B-O-C{\equiv}$), чем к боралкилам ($=B-C-C\equiv$.

Ряд докладов был посвящен аналитической химии и геохимии. Х. Валлчо (H. Ballczo) и Х. Шифнер из Венского университета сообщили о новом весовом методе определения фтора путем осаждения его трифенилхлоридом олова, растворенным в хлороформе. Образующийся на границе двух фаз (водной и хлороформенной) осадок свободен от избытка осадителя и от примесей солей, которые могут находиться в исследуемом растворе. К геохимическим работам относятся доложенные на съезде два сообщения: Первое сообщение, авторами которого являются Э. Брода, К. Новотный, Т. Шенфельд и О. Сушный (Химическая лаборатория Венского университета), посвящено определению содержания урана в золе бурых углей Австрии. Радиометрическим методом проведен анализ 18 образцов, в которых найдено от 8 до 100 *г* урана на тонну золы. Во втором сообщении излагался материал по исследованию донных отложений Балтийского моря на содержание урана; авторы — Ф. Гехт, Ф. Коци (Гетеборг, Швеция). Р. Патцак и Э. Томич (Вена, университет) связывают содержание урана в образцах с близостью места отбора пробы к устью рек, протекающих через различные горные породы. Осадочные породы обогащены ураном больше, чем первичные породы, что сказывается на составе речной воды. Соединения урана выпадают в коллоидном состоянии и выносятся в море, где попадают в донные отложения.

Ряд докладов был посвящен различным разделам физической химии — вопросам химической связи, строению молекул, кинетике и др. Э. Хартерт и О. Глемзер (Геттинген, университет) сообщили об определении расстояния между металлом и кислородом в гидроокисях, основных солях и гидратах оптическим методом.

Структуру полифосфатных расплавов исследовал В. Буэс (Штутгарт, Высшая техническая школа); в своем докладе он указал, что данные, полученные при изучении спектров Рамана и инфракрасных, указывают на частичное сохранение свойственной кристаллической структуре упорядоченности, также в жидком состоянии несколько выше температуры плавления. К. Х. Лизер (Дармштадт, Высшая техническая школа) доложил об изучении изменения с температурой ряда свойств иодида серебра (теплоемкость, термическое расширение, электропроводность) для получения данных о степени упорядоченности различных модификаций этого вещества.

К области кинетики химических процессов относится сообщение, которое сделали Х. Шмид и Э. Халлаба (Вена, Институт физической химии Высшей технической школы и Университет в Александрии, Египет) «О кинетике и механизме диазотирования хлоранилина в солянокислом растворе». Х. Хан и Ф. Буроу (Университет, Киль) сообщили об определении энтальпий образования сульфидов селенидов и теллуридов галлия и индия путем сжигания в кислороде этих соединений, а также смесей обоих элементов в микрокалориметрической бомбе. Величины энтальпий падают для соединений каждого металла от серы к теллуру.

На секции органической химии из 25 докладов 14 были посвящены синтезу различных веществ, а 11 — биохимии. К первым было отнесено в программе сообщение Р. Костера: «О новых препаративных возможностях в химии бора и кремния» (Институт им. Макса Планка для исследования угля, Мюльгейм Рур), которое можно было бы отнести с равным основанием в неорганическую секцию. Из докладов, посвященных органическому синтезу, отметим еще сообщение, которое сделал Г. Дрефал (Университет им. Фридриха Шиллера, Иена, Германская демократическая республика) на тему: «Присоединение ацетилнитрата к олефинам». Действие ацетилнитрата или смеси азотной кислоты с уксусным ангидридом на олефины приводит к образованию соответствующих ацетилнитросоединений, восстановлением которых получают ацетаминоспирты.

Интересно отметить применение радиоизотопов в биохимических работах, о чем сообщали Г. Келлнер, Л. Штокингер Б. Фигдор, О. Сушный, Р. Укусик и Э. Брода (Вена, университет) в своем докладе «Исследования по культурам раковых тканей с радиоуглеродом» и А. Бекер (Органический институт технического университета, Берлин, Шарлоттенбург); «Причина устойчивости бактерий. Исследование с радиоактивными мечеными соединениями».

Доклады, посвященные природным органическим веществам, сделал А. Бутенандт от имени своего и сотрудников (Биохимический институт им. Макса Планта, Тюбинген) — по красителям и В. Пфлайдерер (Штуттгарт, Техническая высшая школа — о строении мочевины).

Из нашего краткого обзора, который не охватывает всей работы съезда, все же видно, что на нем состоялось обсуждение широкого круга химических вопросов.

Пробыв в Зальцбурге 3 дня, мы 29 апреля прибыли в Вену, где до 4 мая посещали химические лаборатории университета и Высшей технической школы и беседовали с руководителями научных работ, профессорами кафедр и научными сотрудниками, интересуясь постановкой научной и учебной работы и оборудованием лабораторий. Научно-исследовательская работа по химии проводится в Австрии главным образом в Технических высших учебных заведениях и университетах. В Венском университете мы беседовали с проф. Э. Брода и доктором Т. Шенфельдом, работающими по радиохимии, с проф. И. Брейтенбахом — специалистом в области макромолекулярной химии и проф. О. Громатка — заведующим органическим отделом Первой химической лаборатории Венского университета. Мы ознакомились с тематикой научно-исследовательской работы в этих лабораториях, с учебными планами и постановкой студенческих практикумов по физической и органической химии.

В Венской высшей технической школе мы осмотрели Институт химической технологии неорганических веществ (директор проф. Х. Хон, Hans Hohn), Институт неорганической и аналитической химии (директор проф. Штрейбингер) и Институт органической химии (директор проф. Вальдман).

В Институте неорганической технологии ведутся обширные исследования по растворам, металлическим системам и особенно по амальгамам. Под общим руководством проф. Хона проводятся исследования по получению путем электролиза с ртутным катодом чистых металлов: цинка, алюминия, свинца, марганца и других, а также работы по получению оксалата натрия из углекислоты в присутствии натриевой амальгамы. Доктор Ф. Лиль (Franz Lihl) исследует строение и свойства двойных сплавов, получаемых при отгонке ртути из амальгам соответствующих металлов, или при их совместном осаждении на ртутном катоде. Таким образом, исследованы, например, системы медь — никель, медь — цинка и др. Работы по коррозии ведутся проф. Х. Хоном и доктором Э. Фитцером. Свойства неводных растворов изучает доктор В. Гутман.

Лаборатория органической химии Высшей технической школы в настоящее время ремонтируется и часть ее уже сдана в эксплуатацию. Стены, потолок, пол и рабочие столы покрыты составами, устойчивыми по отношению к кислотам, щелочам и органическим растворителям. Ящики в столах и под тягами, а также столы сделаны выдвижными, а трубы водопроводные, газовые и канализационные смонтированы не в стенах, а на некотором расстоянии от них. Такое устройство облегчает осмотр и ремонт газовой, водопроводной и канализационной систем.

Во время нашего пребывания в Австрии ученые относились к нам внимательно и приветливо; они охотно показывали нам свои лаборатории, рассказывали о своих работах, дарили оттиски своих работ.

Большое внимание и помощь нам оказывал один из видных австрийских химиков, председатель II Химического института Венского университета и редактор химического журнала Monatshefte für Chemie, профессор, доктор Ф. Весели (prof. Dr. Fritz Wessely), который ознакомил нас с планом работ съезда.

Мы обязаны благодарностью также профессору Х. Хону, который любезно ознакомил нас с работой руководимых им лабораторий, профессору Э. Брода, который помог нам осмотреть лаборатории университета, профессорам Штрейбингеру и Вальдману, подробно ознакомивших нас со своими лабораториями, и ряду других австрийских химиков.

Австрийские ученые, с которыми мы беседовали, проявляли большой интерес к Советскому Союзу, к постановке научной работы в нашей стране и к издающейся у нас научной литературе.

М. А. Клочко

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЩАЯ И НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ОРГАНИЧЕСКАЯ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

ХРОНИКА

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ
ИНСТИТУТ им. Л. Я. КАРПОВА

ОБЪЯВЛЯЕТ КОНКУРС

на соискание премии им. А. Н. Баха
за лучшую работу в области физической химии.
Размер премии — 7500 рублей.

Премия им. А. Н. Баха присуждается за оригинальные выдающиеся исследования в области физической химии, опубликованные в предыдущие 3 года, содержащие новые открытия, наблюдения или обобщения, имеющие крупное научное значение.

Премии им. А. Н. Баха могут быть удостоены исключительно ученые труды советских граждан, их авторских коллективов и советских учреждений. Работы могут представляться научными общественными, научно-исследовательскими учреждениями, ведомствами, общественными организациями и отдельными учеными СССР.

Работы представляются на русском языке в 3 экземплярах, отпечатанные на пишущей машинке или типографским способом.

Работы надо направлять на имя директора ордена Трудового Красного Знамени Научно-исследовательского физико-химического института им. Л. Я. Карпова (Москва, ул. Обуха, 10) с надписью «На соискание премии им. А. Н. Баха».

Срок представления работ — до 1 апреля 1957 г.